

PHYSICO-CHEMICAL APPROACH TO SELECTION OF COMPONENTS FOR THE SIZING COMPOSITIONS

I.V.Kulikova, B.N.Mel'nikov, I.A.Ledneva, L.P.Loseva

Complex assessment of influence of detergents on both structural, mechanical, adhesive, cohesive properties of the size and physico-mechanical properties of the yarn sized is made. Kinetic investigations of acid hydrolysis of the starch films containing various detergents are carried out, the sizing composition Shlikhtol-MG being composed.

УДК 677.027.524

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ В ПИГМЕНТНЫХ ПЕЧАТНЫХ СИСТЕМАХ: ПРЕИМУЩЕСТВА И ПРОБЛЕМЫ

А.В.Мищенко

Приведены особенности пигментных печатных составов на основе водных дисперсий полиуретановых иономеров. Оценено преимущество использования этих составов при печатании текстильных материалов пигментами.

Ассортимент связующих для пигментных печатных систем (ППС) формируется из соединений различной химической природы.

Наиболее многочисленную и широко используемую в текстильной промышленности группу составляют связующие на базе акрилатов. На основе производных акриловой кислоты разработано большинство безбензиновых пигментных печатных композиций и достигнуто значительное увеличение потребления пигментов в текстильной печати.

Однако при создании пигментных печатных композиций ряд проблем пигментной печати решен путем компромисса между печатно-техническими свойствами составов и прочностными показателями окрасок [1].

Так, введением гидротропных веществ (мочевина, глицерина, гликолей), отрицательно влияющих не только на общий уровень устойчивости окрасок, но и на скорость сушки напечатанной ткани, решают проблему высыхания печатных составов и налипания связующего на печатное оборудование; включением в ППС смягчителей обеспечивают желаемый гриф напечатанной ткани, но при этом также снижают прочность окрасок. Отрицательное влияние на устойчивость окрасок оказывают и присутствующие в ППС поверхностно-активные вещества, которые вносятся в печатные составы со связующими и отдельно от них. ПАВ, содержание которых в дисперсии может составлять до 10 % от массы полимера [2], обеспечивают

агрегативную устойчивость дисперсий полимеров и способствуют сохранению коллоидно-химических свойств. Последнее имеет значение не только для изготовления и хранения связующего, но и для его применения, поскольку присутствием ПАВ обеспечивается сохранение технологических свойств связующего и печатного состава в целом.

Однако ПАВ усложняют процесс формирования пленки при тепловой обработке напечатанной ткани, определяют гетерогенность ее структуры [3] и существенно влияют на физико-химические свойства сформировавшегося на поверхности ткани полимерного материала и его адгезию, что, соответственно, проявляется и на устойчивости окрасок.

Как бы ни улучшали свойства связующего полимера, наличие в системе ПАВ неизменно приведет к снижению прочности окраски вследствие адсорбции ПАВ на частицах полимера, вызывающей облегчение его деформации и адсорбционное понижение прочности (эффект Ребиндера [4]).

Традиционно невысокая устойчивость окрасок, получаемая при печати пигментными составами на основе эмульсионной загустки, объясняется не в последнюю очередь наличием большого количества в ней ПАВ, что наглядно подтверждается кривыми, приведенными на рис. 1.

Использование в роли связующих ППС полиуретановых иономеров позволяет решить отмеченные выше проблемы пигментной печати иным способом,

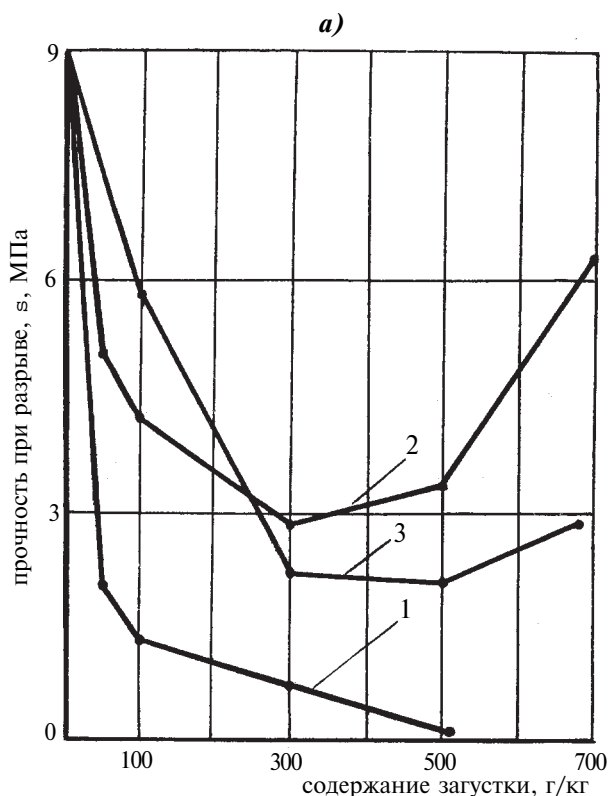


Рис. 1. Влияние загусток на прочность при разрыве пленок из уретанового (а) и бутадиеннитрильного (б) латексов:

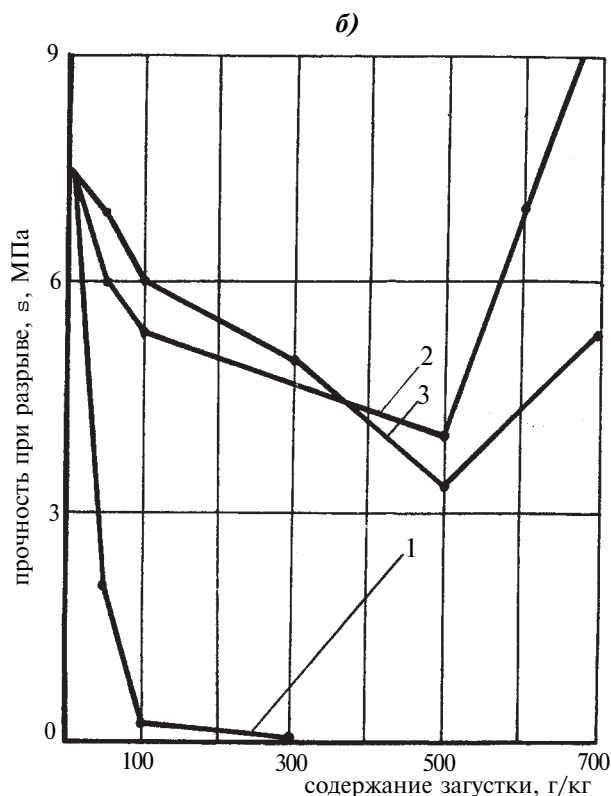
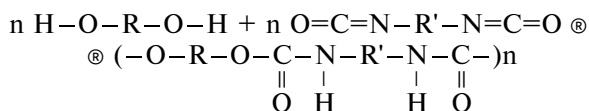
а именно, за счет специфических свойств полимера, приобретаемых им при введении в макромолекулу ионных групп.

Однако, прежде чем обсудить свойства иономеров и показать их влияние на ППС, рассмотрим, как получают эту группу полимеров и чем они отличаются от полиуретанов, поскольку в текстильной литературе этот вопрос практически не обсуждался.

Для уретанов характерна группировка атомов, которая отличается наиболее высоким значением силы когезии (36,6 кДж/моль [5]) по сравнению с группировками, свойственными другим типам связующих, в соответствии с чем полиуретаны характеризуются высокой прочностью. Одновременно с прочностью полиуретаны обладают высокой эластичностью вследствие того, что в полиуретане участки цепи, обеспечивающие полимеру прочность, чередуются с гибкими сегментами.

Жесткий фрагмент полимерной цепи, придающий полимеру прочность, образуется изоцианатами, а гибкие участки, сообщающие ему эластичность, формируются соединениями различных классов. Чаще всего при синтезе эластомеров используют простые и сложные полиэфиры.

Наиболее распространенный в промышленном масштабе способ синтеза полиуретана представляется схемой взаимодействия изоцианатов с гликолями:



1, 2, 3 - соответственно, эмульсионная загустка, загустки из манутекса RS и альгината натрия

В результате полиуретаны рассматривают как блок-сополимеры, в которых чередуются гибкие и жесткие участки (рис. 2а) и объединяются разнообразными свойствами, считающиеся противоречивыми [6].

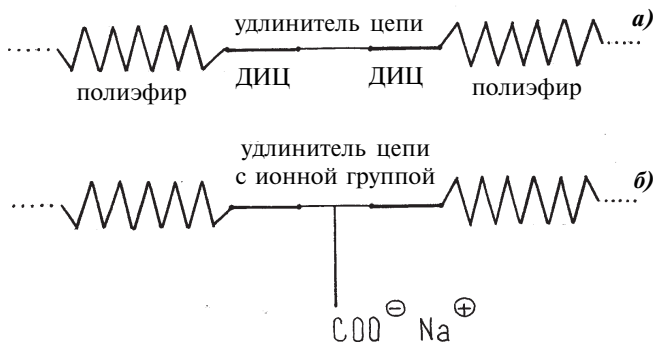


Рис. 2. Схемы строения полиуретанов:

- а) эластомер,
б) иономер

В последнее время группа полиуретанов пополнилась полиуретановыми иономерами, синтезируемыми в виде водных дисперсий полимеров в отсутствии эмульгаторов [7]. Для полиуретановых иономеров характерно наличие в макроцепи полярной группы, в соответствии с характером которой различают тип латекса (рис. 3).

Ионная группа может быть введена в удлинитель цепи, жесткий или гибкий сегменты. На рис. 2б приведена схема строения иономера и ионной группы

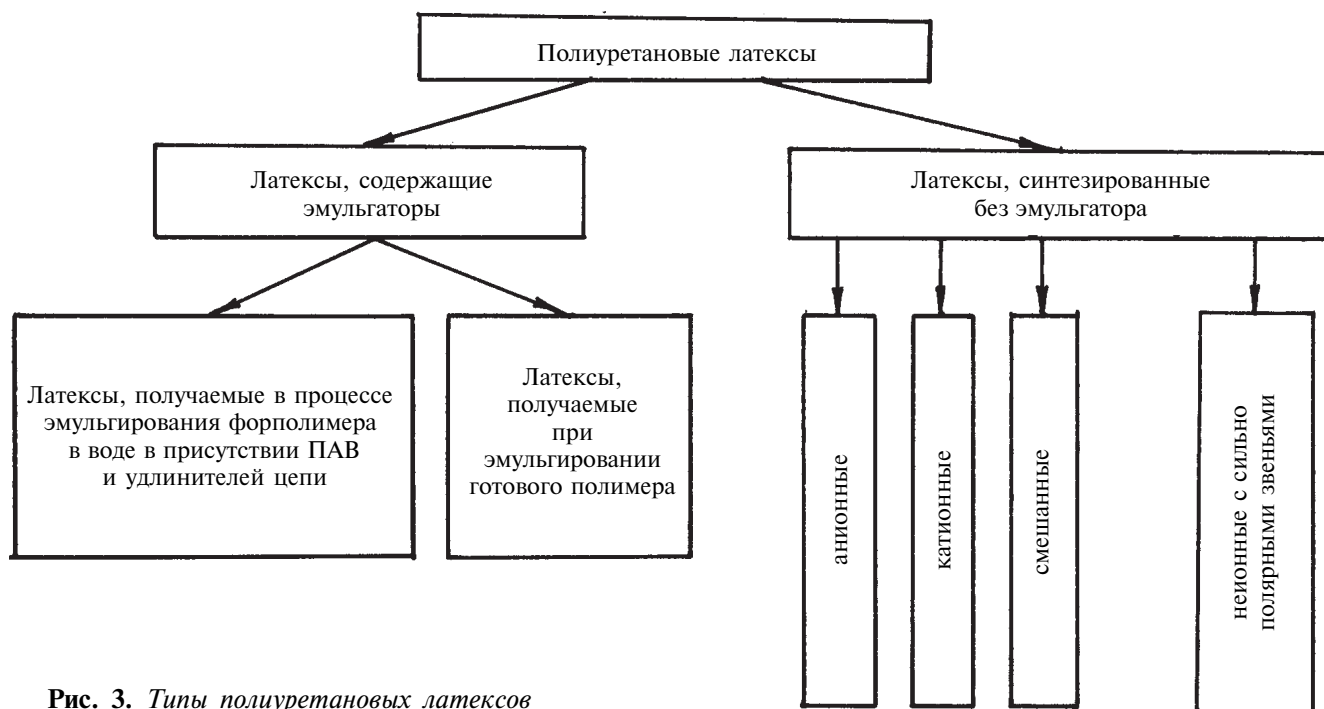


Рис. 3. Типы полиуретановых латексов

в удлинителе цепи полимера. На основе такого типа иономера получена полиуретановая дисперсия латуран [8], полимер которой содержит карбоксильную группу в удлинителе цепи.

Синтезированный в ИХ ВМС НАН уретановый латекс, известный под названием «Пулан» [9], характеризуется тем, что ионная группа введена в жесткий сегмент, в роли которого использован 2, 4-толуиленидиизоцианат (ТДИ):

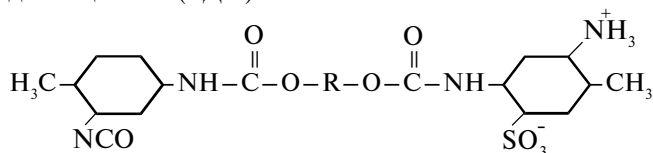
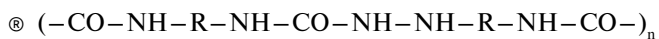


Схема синтеза полиуретановой дисперсии на примере пулана выглядит следующим образом.

Вначале получают форполимер из полиоксипропиленгликоля и ТДИ, причем синтез ведут таким образом, чтобы осталась свободной часть групп –NCO. Полученный форполимер сульфорируют, при этом часть групп –NCO взаимодействует с серной кислотой с образованием внутренней соли [10]. Сульфированный полиизоцианат растворяют в ацетоне, после чего ацетоновый раствор полимера диспергируют в воде, содержащей удлинитель цепи – гидразин или его производное, а ацетон отгоняют.

На стадии диспергирования в результате взаимодействия гидразина с сульфированным форполимером по оставшимся свободными –NCO группам идет удлинение цепи:



Общая схема синтеза дисперсии иономера показана на рис. 4. Как видно, схема схожа со схемой синтеза дисперсии полимера, но производство иономера протекает в отсутствие эмульгатора.

Роль ПАВ иономерный полиуретан выполняет самостоятельно за счет введения в цепь полярной группы, вследствие чего дисперсии таких полимеров называют самодиспергирующимися [9].

Агрегативная устойчивость дисперсии на основе полиуретановых иономеров обеспечивается не образованием прочных защитных слоев из ПАВ на поверхности частиц дисперсной фазы, а гидрофобно-гидрофильным балансом молекулы полимера.

Конформационное состояние макромолекулы полимера в дисперсной среде определяется селективным взаимодействием различных цепей макромолекулы иономера с молекулами воды и в готовой дисперсии представляется в форме глобулы, в которой внутренние слои состоят из олигоэфирных звеньев, а наружные образованы гидратированными жесткими сегментами, что защищает внутреннюю часть молекулы полимера от воздействия воды и обеспечивает системе агрегативную устойчивость [2].

Отсутствие ПАВ в дисперсии обеспечивает повышение адгезии и когезии полимерной пленки.

В табл. 1 приведены значения адгезионной прочности склеек, полученных из двух полосок текстильного материала, склеенных различными латексами. Мерой адгезионной прочности служило значение разрывного напряжения при разрушении склеек. Его величины показывают, что сульфирование полимера и введение в него сульфогрупп повышают прочность адгезионного соединения.

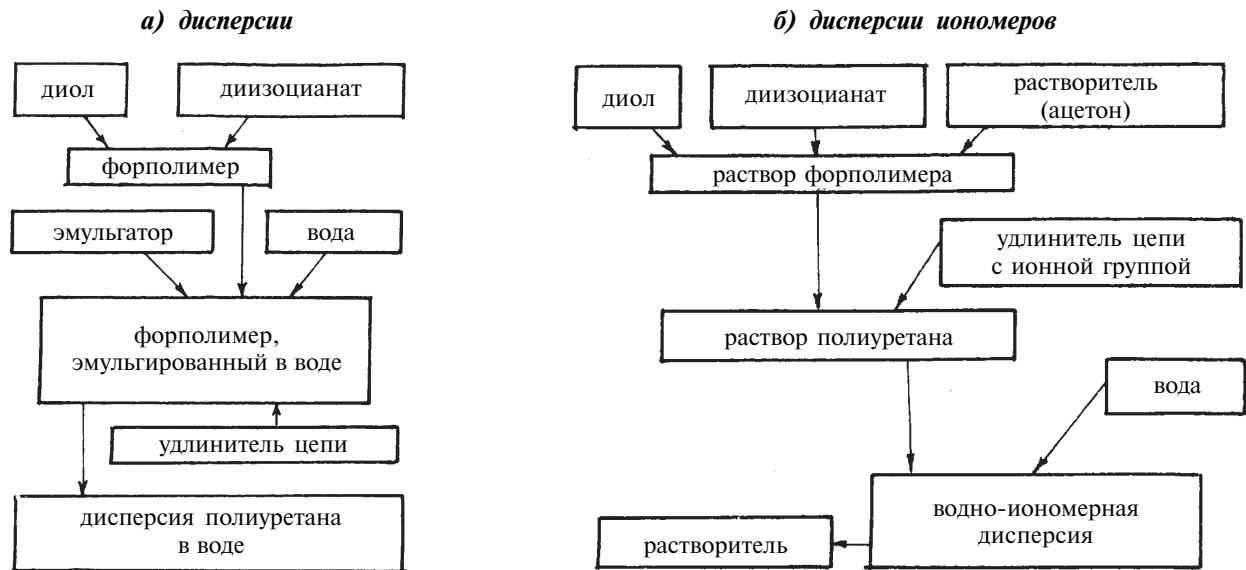


Рис. 4. Схемы получения дисперсий полиуретанов и полиуретановых иономеров

Таблица 1

Адгезионная прочность склеек из хлопчатобумажных тканей, пропитанных различными латексами и высушенных при температуре 80° и 120 °С

Латекс	Адгезионная прочность, Н/м ²	
	80 °С	120 °С
Пулан	12,0	11,8
Латуран	10,4	10,7
Латекс на основе не-ионного полиуретана, содержащий ПАВ 3%	10,1	10,3
->- 10%	5,3	-

Обращает на себя внимание и тот факт, что прочность склеек на основе пулана, содержащего сульфогруппы, выше прочности склеек, полученных с латураном, ионогенные свойства которого обеспечиваются карбоксильными группами.

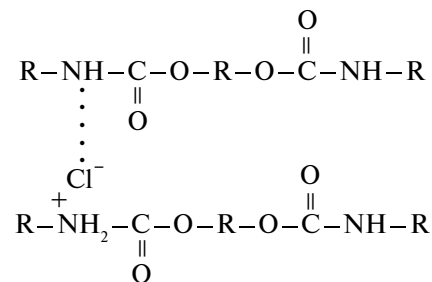
Повышение адгезионной прочности происходит не только вследствие исключения ПАВ, но непосредственно за счет ионной группы.

Ионные группы выступают в качестве направляющих сил, способствующих формированию молекулярных агрегатов из жестких цепей за счет сеткообразующих водородных мостиков [11].

Под действием высокомолекулярных жестких сегментов и ионных центров уретановые группы смещаются на расстояние, оптимальное для образования водородных мостиков, вследствие чего и увеличивается адгезионная прочность склеек.

Интересные данные получены при оценке прочности свободных пленок, сформированных при температуре 140 °С из пулана в присутствии хлорида аммония и без него. Оказалось, что в ряде случаев хлорид аммония увеличивает разрывную нагрузку свободных пленок.

Очевидно, что в присутствии хлорида аммония в системе могут появляться ион-молекулярные водородные связи с участием аниона хлора и протона уретановой группы:



Наблюдаемые нами при исследовании спектров поглощения пулана спектральные эффекты, связанные с уширением полосы ν_{NH} в присутствии хлорида аммония, свидетельствуют в пользу такой связи. Появление положительно заряженного центра в анионном полимере переводит анионную дисперсию в разряд дисперсий со смешанным характером. Эти изменения могут оказать влияние на конформационное состояние макромолекулы полимера в водной фазе и ее стабильность, поэтому применение кислых катализаторов в ППС на основе ПУ-иономеров должно осуществляться с большой осторожностью.

При оценке изменения энергии водородной связи в процессе ионизации уретановых групп в присутствии хлорида аммония нами была получена величина, в 1,26 раза превышающая энергию водородной связи между уретановыми группами. Эти изменения проявляются на макросвойствах системы: увеличивается прочность пленки при разрыве и повышается прочность окрасок. Аналогичное влияние на прочность пленок и устойчивость окрасок оказывают и другие соли, что видно из табл. 2.

Таблица 2

Влияние кислых катализаторов на прочность полиуретановых пленок при разрыве

Катализатор	Прочность при разрыве, МПа
Без катализатора	7,9
Хлорид аммония	10,3
Нитрат аммония	11,0
Ацетат аммония	13,1
Сульфат аммония	15,4

Наряду с повышенной прочностью, сообщаемой полиуретанам ионными группами, ионизация полимера связующего обуславливает печатным составом, приготовленным на основе иономерных связующих, свойства, которые сообщают печатным системам добавлением специальных регуляторов влажности или ингибиторов испарения. Введением гидротропных веществ избегают высыхания печатных красок и налипания паст на шаблонах.

Ионизацией полимера достигается эффект наличия в системе ингибиторов влажности.

Исследования степени забивания сита шаблона печатными красками, приготовленными на основе сульфированного полиэфируретана, показали, что печатные системы не налипают на шаблоны и легко удаляются при промывке. Способность ионизированной сульфогруппы взаимодействовать с водой за счет электростатической ион-дипольной связи исключает быстрое высыхание печатных красок на шаблоне и ракле и обеспечивает длительную сохранность готовой краски.

Процесс пленкообразования из латексов рассматривается как 3-стадийный [12], первые две стадии которого - концентрирование латекса, сопровождающееся гелеобразованием, и сжатие геля - происходят при тепловой обработке напечатанной ткани.

Исследование процесса гелеобразования из неионных и ионных дисперсий полиуретана показало, что астабилизация дисперсий, сопровождающаяся потерей подвижности полимерных частиц и гелеобразованием для анионактивных полимерных дисперсий, наступает при более высокой концентрации дисперсной фазы: при 60 % и выше.

Однако основная особенность процесса пленкообразования из дисперсий на основе ионсодержащих полимеров состоит в том, что в отличие от дисперсий неионных полимеров они образуют промежуточный гель, который характеризуется флокуляционными контактами частиц полимера и способностью удерживать воду за счет наличия полярных групп. Такой гель легко разрушается, при этом частицы редиспергируются. Способность частиц полимера формироваться в пленку через стадию образования легко разрушаемых гелей обеспечивает связующему два преимущества: длительное сохранение коллоидно-химических свойств и отсутствие налипания на печатное оборудование.

Эта способность дисперсий на основе анионактивных полиуретанов обеспечивает легкое удаление печатных составов с оборудования в процессе про-

мывки, сохранность шаблонов, стабильность работы.

Установленные особенности поведения дисперсий на основе анионактивных полиуретанов позволяют сделать вывод о том, что за счет специфических свойств дисперсий указанного типа может быть решена одна из наиболее важных проблем пигментной печати - исключение налипания связующего и печатного состава на печатное оборудование и забивания сит шаблонов.

Следует, однако, подчеркнуть, что комплекс положительных свойств, приобретаемых печатным составом вследствие ионизации полимера связующего, обеспечивается при определенной концентрации ионных групп в полимере, нижний предел которой определяется способностью дисперсной системы на основе такого полимера самодиспергироваться и ее стабильностью, а верхний ограничивается устойчивостью окрасок к мокрым обработкам. Исследование влияния степени сульфирования полимера связующего на устойчивость окрасок показало, что концентрация сульфогрупп в полимере не должна превышать 2 % масс. Увеличение содержания сульфогрупп до 5 % повышает водорастворимость полимерных пленок до 9-15 % и снижает устойчивость окрасок к мокрым обработкам. Устойчивость окраски к трению при этом практически не изменяется. С увеличением содержания в полимере сульфогрупп уменьшается интенсивность окрасок тканей, напечатанных с использованием такого полимера.

Снижение интенсивности окраски мы связываем со склонностью полиуретанов к микрофазовому разделению.

Микрофазовое разделение характерно для ПУ и является следствием наличия в макроцепях полимера участков цепи с резко различающейся гибкостью и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия [13]. Процесс микрофазового разделения, по-видимому, усиливается ионной группой, так как полярность группы способствует максимальному проявлению водородных связей между макромолекулами полимера, а от последнего зависит степень микрофазового разделения: оно тем больше, чем выше энергия связи.

Микрофазовые неоднородности структуры влияют на прозрачность полимерных пленок и на степень рассеивания света, в соответствии с чем происходит изменение характеристики интенсивности цвета, а именно функции K/S . Последняя уменьшается за счет увеличения показателя S , характеризующего степень рассеивания света полимерной пленкой. Поскольку на кинетическую подвижность участков цепей и межмолекулярное взаимодействие оказывает влияние температура, изменение температурного режима тепловой обработки напечатанной ткани обуславливает колебания величины, характеризующей интенсивность окраски. Снижение температуры сушки ткани после печати уменьшает интенсивность окраски.

Таким образом, ионизация полимера связующего сообщает связующему и, соответственно, печатным краскам комплекс новых положительных свойств, который при печатании с использованием обычных

связующих придается печатным краскам путем введения в последние специальных веществ.

Иными словами, полиуретановые иономеры обладают функциями многоцелевого текстильно-вспомогательного вещества, что позволяет исключить из ППС некоторые целевые добавки, уменьшить число компонентов в печатном составе и не идти на ком-

промиссы в ущерб прочности окраски напечатанной ткани. Однако, как показывают результаты исследования и производственный опыт, использование полиуретановых анионактивных дисперсий обеспечивает высокое качество печати лишь при тщательном соблюдении рецептуры, порядка приготовления составов и температурного режима.

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы семинара «Использование пигментных композиций в колорировании текстильных материалов». Текстильная химия, 1, 1996, с. 11-27.
2. Греков А.П., Яковенко А.Г. Полиуретановые латексы. В сб.: Физико-химия и модификация полимеров. - К.: Наукова думка, 1987, с. 100-115.
3. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров. - К.: Наукова думка, 1984, с. 82.
4. Ребиндер П.А. Изб. труды. Физико-химическая механика. - М.: Наука, 1979, с. 382.
5. Энциклопедия полимеров, т. 3. - М.: Советская энциклопедия, 1974, с. 604.
6. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. - К.: Наукова думка, 1970, с. 279.
7. Лазурин Е.А., Самородов В.Г., Спиридонова Г.Н. Достижения в области получения уретановых латексов. - М.: ЦНИИ ИТЭИ нефтехим., 1987, с. 66.
8. А.С. 1286604 СССР, МКИ С08L 1/08. Способ получения полиуретановой дисперсии / В.М. Непышевский и др.
9. Сухорукова С.А., Левченко Н.И., Греков А.П. Синтез анионактивных полиуретановых иономеров // Укр. хим. журнал. - 1984. - 47. - N 3, с. 286-288.
10. Саундерс Д.Х., Фриш К.К. Химия полиуретанов. - М.: Химия, 1968. - С. 146.
11. Dieter Dieterich, Siegfried Petersen. *Chemica dei Polyurethane e Degli Elastomeri* // Polyplastic Plastici Rinforzati. - 1976. - V. 24. - N 220. - P. 31-46.
12. Пленкообразование из латексов / Штейнберг С.А., Грубман Ю.В., Черная В.В., Шепелев М.И. / - М.: ЦНИИ ТЭИ нефтехим., 1970.
13. Дорожкин В.П., Кирпичников П.А. Образование, структура и свойства сетчатых полиуретанов // Успехи химии. - 1989. - Т. LYIII. - Вып. 3. - С. 521.

*Херсонский индустриальный институт,
г. Херсон, Украина.*

Получено 01.04.97 г.

APPLICATION OF POLYURETHANE IONOMERS IN SYSTEMS FOR PIGMENT PRINTING: VIRTUES AND PROBLEMS

A.V.Mishtchenko

Special properties of compositions for pigment printing based on aqueous dispersions of polyurethane ionomers are considered. Advantages of their using for printing of textile materials is stated.