

Література

1. Чекалин, М. А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов [Текст]/ М.А. Чекалин, Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе – 2-е изд., перераб. - Л. : Химия, 1980. – 472 с.
2. Суцеев, В.Г. Получение *n*-нитробензойной кислоты окислением *n*-нитротолуола разбавленной азотной кислотой под давлением [Текст]/ В.Г. Суцеев, Е. Н. Вишневский, Ю. В. Долматов, В. Ф. Селиванов, М. М. Александров // Журнал прикладной химии. – 1982. – Т 55. №8. – с. 1904–1907.
3. Russell, G. A. Oxidation of carbanions. Oxidation of *p*-nitrotoluene and derivatives in basic solution [Текст]/ G.A. Russell, A.J. Moye, E. Janzen // J. Organ. Chem. – 1967, 32, №1, 137–146.
4. Radhakrishnamurti, P.S. Kinetic evidence for radical-anions in the oxidation of *p*-nitrotoluene by alkaline hexacyanoferrate (III) in aqueous dimethyl sulphoxide [Текст]/ P.S. Radhakrishnamurti, S.N. Mahapatro // Indian J. Chem. – 1976. – Т 14. №8. – с. 613–614.
5. А.с. 1148848 СССР, кл. С 07 С 79/46. Непрерывный способ получения *n*-нитробензойной кислоты. Вишневский Е. Н., Игнатъева О. Д., Ласкин В. М., Лекомцев А. И., Наградский М. И., Суцеев В. Г., Удамова Н. П. (СССР).– № 4124968/23-04; Заявл. 25.09.86; опубл. 07.09.1988 – Бюл.№33.
6. Радхакришнамурти, П. С. Кинетика окисления *орто*- и *пара*-нитротолуолов гексацианоферратом (3+); необычная реакционная способность некоторых устойчивых субстратов [Текст]/ П.С. Радхакришнамурти // Indian J. Chem. – 1975. – Т 13.- №10. – с. 1029 – 1031.
7. Эфрос, Л. С. Химия и технология промежуточных продуктов [Текст]/ Л.С. Эфрос, М.В. Горелик. – Л. : Химия, 1980. – 544 с.
8. Пат. SE 202125 Швеция, С 07 с [Текст]/ 12 о : 14. Förfarande för selektiv ftalling av *p*-nitrobensoeszra gemon oxidation av en isomerblandning av *ор*-, *м*-, och *р*-nitrotoluener / Mayurnik G.; заявл. 8.04.57. опубл. 22.02.66.
9. Атрощенко, В. И. Технология азотной кислоты [Текст]/ В.И. Атрощенко, С.И. Каргин. – М.: Химия, 1970. 496 с.
10. Titov, A. I. The free radical mechanism of nitration [Текст]/ A. I. Titov // Tetrahedron. – 1963. Vol. 19, № 4. – P. 557-580.

Досліджено нові синтетичні загусники уретанового типу при пігментному друкуванні тканин. Показано вплив уретанових загусників, системи розчинників, на якість пігментного друкування. Показано вплив органічних розчинників на реологічну поведінку уретанових загусників

Ключові слова: уретановий загусник, тканина, якість, друкування, розчинник, реологія

Исследованы новые синтетические загустители уретанового типа при пигментной печати тканей. Показано влияние уретановых загустителей, системы растворителей, на качество пигментной печати. Показано влияние органических растворителей на реологическое поведение загусток уретановых загустителей

Ключевые слова: уретановый загуститель, ткань, качество, печать, растворитель, реология

УДК 677.027.513.2:678.664-048.25

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАГУСТИТЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТОКСИЛАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДИИЗОЦИАНАТАМИ

А. Г. Глухова

Кандидат педагогических наук, доцент

Кафедра химии и экологии

Херсонский национальный технический университет

Бериславское шоссе, 24, г. Херсон, Украина, 73008

E-mail: drem.70@mail.ru

1. Введение

Одной из важнейших задач текстильной отрасли является повышение конкурентоспособности текстильной продукции, качество которой во многом формируется при печатании. В свою очередь качество печатания определяется типом и свойствами загустителя печатной краски. Ассортимент загустителя

для текстильной печати сравнительно ограничен и сформирован главным образом природными высокомолекулярными соединениями.

В настоящее время ассортимент загустителей для текстильной печати расширяется путем создания новых синтетических загущающих веществ - высокомолекулярных соединений, имеющих длинноцепочное строение.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Среди соединений, пополняющих ограниченный ассортимент природных загущающих веществ, находятся соединения различной химической природы: карбоцепные и гетероцепные. Наибольшее распространение получили карбоцепные полимеры акриловой и метакриловой кислот [1], которые применяются главным образом при пигментной печати, а также полиакриламид и продукты омыления полиакриламида [2].

Однако последние при печати плохо переходят на ткань, что ведет к браку напечатанной ткани. Загустители на основе полиакрилонитрила создают при их применении экологические проблемы, связанные с применением небезопасных полярных органических растворителей для их растворения, а также с термической неустойчивостью.

Термическая неустойчивость полимера проявляется в образовании циклических структур при тепловой обработке ткани после печати [3].

Загустители на основе акриловой и метакриловой кислоты рекомендуются главным образом при пигментной печати составами на основе акриловых связующих.

Другие типы связующих для обеспечения качественной печати требуют соответствующих загустителей.

К настоящему времени синтезирован значительно широкий ассортимент загустителей на основе неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ). Основу этого ассортимента составляют продукты оксиэтилирования высших жирных кислот и спиртов. На их долю приходится 90% загустителей на основе НПАВ.

Однако оксиэтилированные ПАВ широкого применения в печати не получили. Тем не менее, за рубежом в последнее время все большую популярность завоевывает группа синтетических загустителей уретанового типа, которые можно рассматривать как полиэтаксилаты, модифицированные диизоцианатами, т.е. как загустители на основе сополимеров окисей этилена и пропилена.

Этот тип загустителей представляет интерес для пигментных печатных систем на основе связующих уретанового типа, поскольку одинаковая химическая природа связующего и загустки обеспечивает более качественную печать.

3. Цель и задачи исследования

Поскольку работы в области исследования новых типов загустителей немногочисленны [4,5,6], а сведения об их применении в текстильной печати практически отсутствуют, представляет интерес исследование влияния загустителей уретанового типа на качество печатания пигментами, что и являлось целью настоящей работы.

4. Экспериментальные данные и их обработка

В работе использовали полимер загустителя, имеющий алкилен с $C=6$

$$\begin{aligned}x &= 1-5, \\n &= 20-100, \\m &= 0-20.\end{aligned}$$

Особенностью загустителя является то, что товарная форма, используемая для приготовления загустки печатной краски, представляет собой раствор полимера. Загустку из раствора полимера готовят путем ухудшения качества растворителя, в процессе чего система структурируется и образуется гель, готовый к применению.

Твердую основу полимера указанного выше химического строения в лабораторных условиях растворяли в смеси растворителей, получая раствор полимера, готовый для приготовления загустки.

При этом готовили два образца загустителей, используя для этого две разные системы растворителей для растворения твердой основы.

Первая система включала: этиленгликоль, вторая – пропиленгликоль, (загуститель №1 и загуститель №2).

Готовили печатные краски на двух разных загустителях и печатали хлопчатобумажную ткань. Ткань после печати сушили и подвергали термообработке в течение двух минут при 150°C , после чего определяли качество печати.

Параллельно осуществляли печать с типовыми загустителями. Оцененные показатели качества печати составами, приготовленными на основе уретановых загустителей, сравнивали с аналогичными показателями, полученными при расцветывании тканей пигментными печатными красками, загущенными другими типами загустителей, а именно манутексом RS и метилцеллюлозой. Загустители выбраны в связи с их высокой загущающей способностью, которая определяет количество сухого вещества в пленке связующего пигментного состава. От этого количества зависит интенсивность окраски и жесткость напечатанной ткани. Выбранные для сравнения загустители обеспечивают необходимую вязкость при концентрации 2,5%, т.е. обеспечивают одинаковое количество твердого вещества в пленке связующего с уретановыми загустителями.

На рис. 1 показана зависимость интенсивности окраски текстильного материала, напечатанного составами, загущенными разными загустителями.

Интенсивность окраски оценивали функцией Гуревича-Кубелки-Мунка, обозначаемой K/S [7]:

$$K/S = \frac{(1-p)^2}{2p} - \frac{(1-p_0)^2}{2p_0},$$

где: p – коэффициент отражения окрашенного образца;
 p_0 – коэффициент отражения неокрашенного образца.

Измерение коэффициентов отражения производили на спектрофотометре "Spekol" (Германия).

Как видно из рис. 1 уретановые загустители обеспечивают получение более высокой интенсивности окраски, причем загуститель, приготовленный с применением пропиленгликоля дает более высокую интенсивность окраски по сравнению с тем, который растворяли с применением этиленгликоля, т.е., система растворителей влияет на интенсивность окраски.

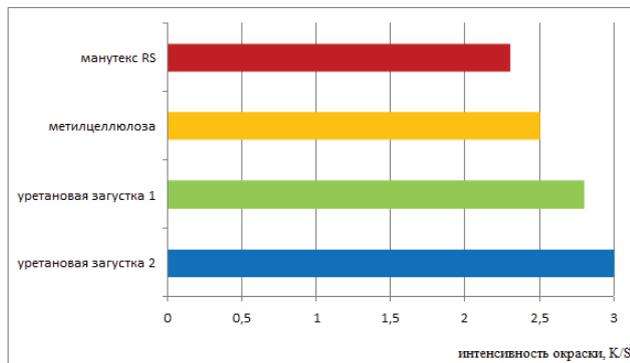


Рис. 1. Влияние загустителя на интенсивность окраски, полученной при печати пигментом алым 2СТП

Изменение качества печати имеет место также по такому показателю как трение. Устойчивость окраски к трению оценивали по показателю К/С – по степени закрашивания белого образца при его трении с окрашенным. Как видно из рис. 2 менее прочными оказались окраски, полученные при печати с манутексом RS. Уретановые загустители обеспечивают более высокую устойчивость окраски к трению (менее закрашивают белый образец), причем устойчивость окраски также зависит от системы растворителей.

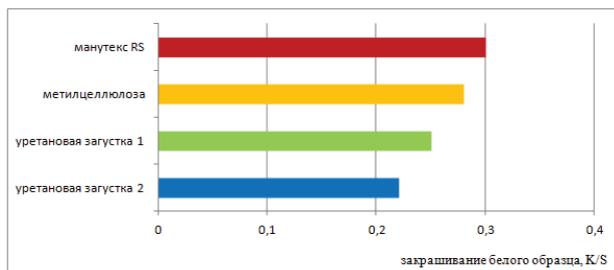


Рис. 2. Влияние загустителя на устойчивость окраски к трению (пигмент алый 2СТП)

Влияние загустителей на устойчивость окрасок к стирке и трению, закрашивание изнаночной стороны и жесткость показано в табл. 1 на примере пигмента ярко-красного 4Ж. Степень закрашивания изнаночной стороны определялась как интенсивность окраски на обратной стороне ткани.

Как видно из табл. 1, показатели устойчивости окраски к стирке, оцененные по соответствующему ГОСТу, практически одинаковые, а к трению – с синтетическим загустителем выше. Лучшие результаты обеспечивают уретановые загустители и по жесткости напечатанной ткани: образцы отличаются мягким грифом.

Данные табл. 1 также показывают, что уретановые загустители в большей степени закрашивают изнаночную сторону напечатанной ткани, что является недостатком при пигментной печати. Причем, система растворителей уретанового загустителя также влияет на этот показатель.

Различное качество печати пигментными составами, приготовленными с использованием загустителей 1 и 2 связано с тем, что растворители, которые при-

меняются для растворения твердой основы образуют системы, обладающие разными реологическими свойствами.

Таблица 1

Влияние типа загустителя на качество печати пигментом ярко-красным 4Ж

| Загуститель | Устойчивость окраски, баллы | | Интенсивность окраски, К/С | Жесткость ткани после печати, мкН·см ² | Закрашивание изнаночной стороны ткани, К/С |
|----------------|-----------------------------|--------|----------------------------|---|--|
| | стирка | трение | | | |
| манутекс RS | 5/4-5 | 3-4 | 5,63 | 1092 | 1,9 |
| метилцеллюлоза | 5/4-5 | 4 | 5,69 | 1088 | 1,8 |
| альгина натрия | 5/4 | 3 | 5,09 | 1765 | 2,0 |
| уретановый №1 | 5/4 | 4 | 5,50 | 1008 | 2,7 |
| уретановый №2 | 5/4 | 4 | 5,72 | 1010 | 2,2 |

Реологическое поведение неньютоновских систем, к которым относят загустки, характеризуют зависимостями скорость сдвига – вязкость в логарифмических координатах. Информация об экспериментальных методах изучения реологических свойств систем, подобных загусткам, приведена, а работах [8-10].

На рис. 3 показано, как влияет система растворителей, используемая для приготовления загустителей, на реологическое поведение загусток.

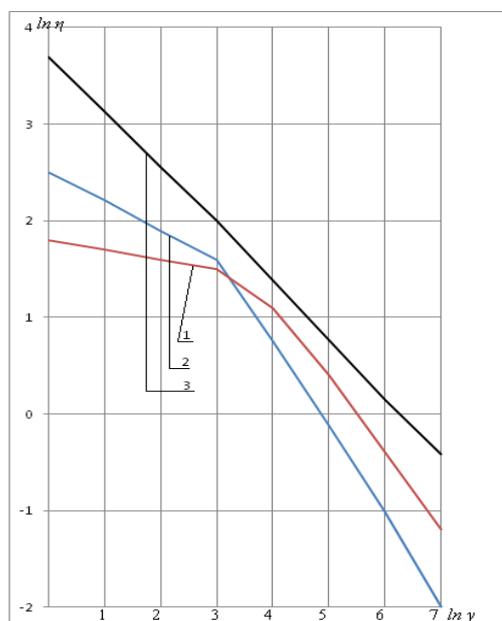


Рис. 3. Влияние скорости сдвига $\ln \dot{\gamma}$ на вязкость $\ln \eta$ загусток: \ln вязкости ($\ln \eta$); \ln скорость сдвига ($\ln \dot{\gamma}$); 1 – загуститель №1; 2 – загуститель №2; 3 – манутекс RS

Из рис. 3 следует, что растворители, используемые для растворения твердой основы полимера, влияют на реологическое поведение готовых загусток и вязкость.

Все загустки содержали одинаковое количество твердого вещества – 2,5%, однако значительно отличаются по вязкости начальной и при невысоких скоростях сдвига.

Как видно, более близка по реологическому поведению к манутексу RS – типовому загустителю – уретановая загустка, приготовленная из загустителя №2, а именно, приготовленная с использованием пропиленгликоля. При высоких скоростях сдвига обе загустки характеризуются псевдопластическим характером течения.

5. Выводы

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. На реологическое поведение загусток, приготовленных из уретановых загустителей, влияние оказывают растворители, используемые для растворения твердой основы полимера – загустителя.
2. Более качественную печать обеспечивают загустители, приготовленные с применением пропиленгликоля, которые характеризуются более высокой вязкостью.
3. Очевидно, что использованные две системы растворителей не являются оптимальными для полимера – загустителя. Оптимальный состав смеси растворителей может быть установлен путем изменения полярности системы и поляризуемости, однако, с учетом степени ее экологической безопасности.

Литература

1. Волхонская, Н. С. Синтетический загуститель Сопан для печати кубовыми красителями [Текст] / Н.С. Волхонская, М.З. Казарян, А.В. Сенахов, Ф.И. Садов // Журн. крашение и отделка тканей. - 1972. - №1. - С. 6-12.
2. Кричевский, Г. Е. Химическая технология волокнистых материалов [Текст]: учеб./ Г.Е. Кричевский, М.В. Корчагин, А.В. Сенахов. - М.: Легпромбытиздат, 1985. - 610с.
3. Советская энциклопедия [Текст]. Т.3 Энциклопедия полимеров: /под ред. В.А. Каргина. - М. : 1972. - С.43.
4. Олигомерный загуститель для водных систем [Текст] / Антоненко Т.А. Лапрол ДЗ // Информационный листок №116. серия Р.61.65.09. - Владимир: ЦНТИ, 1993, - 2с.
5. Применение упронила в качестве загустителя пигментных печатных красок [Текст]: сб. науч. тр. / Мищенко, А.В., Яновская, О.В; Ресурсосберегающие технологии. - Киев, 1993. - С. 37 – 38.
6. Мищенко, А. В. Структура и механизм реологического поведения полиуритановых гелей [Текст] / Мищенко А.В., Костыря Н.И., Антоненко Т.А. // Украинский химический журнал – 2000. Т.66. - №2, С.120 - 123.
7. Кирилов, Е.А. Цветоведение [Текст] : учеб, пособие / Е.А. Кирилов. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128с.
8. Cross, M.M. Rheology of non – Newtonian f-luids: A new flow eguation for pseudoplastic systems [Текст] / I. Colloid Sci/ - 1965, V.20, С. 417 – 437.
9. Nakajima, N. Academic rheology and industrial rheology – a ptrsonal reflection (to the years 1960 – 1970) [Текст]. Appl. Rheol. V. 9(3). 1999, С.116 – 125.
10. Cheung, C.V. Cebon, D. Experimental study of pure ditumens in tension, compression and shear [Текст] // Journal of Rheology. – 1997. V. 41(1). С. 45 – 73.