

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ДИЗАЙНА И ТЕХНОЛОГИИ»

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА ЕКАТЕРИНА ЭДУАРДОВНА

**РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА
ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПИГМЕНТНЫМИ
КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ДИСПЕРСИЙ**

Специальность 05.19.02 –

Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Сафонов Валентин Владимирович

Москва – 2014

| Оглавление | Стр. |
|--|-------------|
| Введение..... | 6 |
| Глава 1. Литературный обзор..... | 12 |
| 1.1 Пигментная печать текстильных материалов..... | 12 |
| 1.1.1 Перспективы развития пигментной печати..... | 12 |
| 1.1.2 Особенности печатания пигментами трафаретным способом..... | 14 |
| 1.1.3 Печатные краски для трафаретной печати..... | 21 |
| 1.1.4 Пигментные красители для трафаретной печати..... | 24 |
| 1.2 Полиуретаны и полиуретановые дисперсии. Общие сведения..... | 25 |
| 1.2.1 Химическое строение, особенности получения и свойства водных дисперсий полиуретанов..... | 25 |
| 1.2.2 Применение полиуретановых дисперсий в пигментной печати..... | 29 |
| 1.2.2.1 Особенности применения полиуретановых дисперсий и других полимеров в качестве связующих в пигментной печати..... | 29 |
| 1.2.2.2 Особенности применения полиуретанов и других полимеров в качестве загустителей в пигментной печати..... | 37 |
| 1.2.3 Другие виды отделки текстильных материалов с использованием полиуретанов..... | 48 |
| 1.2.4 Другие области применения полиуретанов..... | 51 |
| Глава 2. Методическая часть..... | 55 |
| 2.1 Характеристика объектов исследования и текстильно-вспомогательных веществ..... | 55 |
| 2.2 Методики исследования процесса пигментного печатания текстильных материалов..... | 59 |
| 2.2.1 Методика приготовления загусток и печатных красок..... | 59 |
| 2.2.2 Определение реологических свойств загусток и печатных красок..... | 60 |
| 2.3 Изучение свойств плёнок, отлитых из полиуретановых дисперсий и печатных красок..... | 62 |
| 2.3.1 Изучение деформаций растяжения плёнок..... | 62 |

| | | |
|-------|--|----|
| 2.3.2 | Определение адгезионной прочности пигментированных пленок к целлюлозному волокну | 63 |
| 2.4 | Трафаретная печать..... | 64 |
| 2.4.1 | Изготовление трафаретных печатных форм (ТПФ)..... | 64 |
| 2.4.2 | Методика печатания текстильного материала трафаретным способом на станках карусельного типа..... | 65 |
| 2.4.3 | Определение интенсивности «забивания» сетки шаблона в процессе печатания..... | 65 |
| 2.5 | Печатно-технические свойства красок..... | 66 |
| 2.5.1 | Определение резкости контура печатного рисунка..... | 66 |
| 2.5.2 | Определение степени проникновения печатной краски в ткань..... | 66 |
| 2.5.3 | Определение жесткости при изгибе..... | 66 |
| 2.6 | Методики исследования колористических свойств окрасок..... | 68 |
| 2.6.1 | Спектрофотометрические методы исследования и определение интенсивности цвета отпечатков..... | 68 |
| 2.6.2 | Определение цветовых характеристик отпечатков..... | 68 |
| 2.6.3 | Определение малых цветовых различий и общего цветового различия.. | 70 |
| 2.7 | Методики определения устойчивости окраски | 71 |
| 2.7.1 | Определение устойчивости окраски к стиркам..... | 71 |
| 2.7.2 | Определение устойчивости окраски к трению..... | 72 |
| 2.7.3 | Определение устойчивости окраски к глажению | 72 |
| 2.8 | Методика определения структуры пленок дисперсий методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) | 73 |
| 2.9 | Методика изучения термического поведения пленок дисперсий методом термогравиметрического анализа (ТГА)..... | 74 |
| 2.10 | Методика определения структуры пленок отпечатков методом оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ)..... | 75 |
| 2.11 | Методика исследования поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)..... | 75 |

| | |
|---|-----|
| Глава 3. Экспериментальная часть..... | 77 |
| 3.1 Обоснование возможности использования полиуретановых композитов в пигментной печати..... | 77 |
| 3.1.1 Изучение основных реологических показателей систем..... | 77 |
| 3.1.2 Установление оптимального температурного режима сушки отпечатков, оценка основных физико-механических показателей печати..... | 81 |
| 3.1.3 Оценка возможности совмещения процесса печатания и заключительной отделки за счет использования полиуретанов..... | 83 |
| 3.1.4 Определение жесткости при изгибе образцов, напечатанных композициями на основе полиуретановых полимеров..... | 84 |
| 3.2 Водные дисперсии полиуретанов отечественного производства как связующие в пигментной печати..... | 85 |
| 3.2.1 Изучение физико-механических свойств плёнкообразующих полимеров на основе водных дисперсий полиуретанов..... | 85 |
| 3.2.1.1 Исследование деформационных свойств плёнок..... | 85 |
| 3.2.1.2 Исследование адгезии пигментированных плёнок к волокну..... | 89 |
| 3.2.2 Характеристика водных дисперсий полиуретанов отечественного производства в качестве связующих в пигментной печати..... | 92 |
| 3.2.3 Упрочнение окрасок при использовании некоторых видов дисперсий (Акваполы 12, 21, 23) | 95 |
| 3.2.4 Влияние типа связующего на колористические параметры печати при использовании совместимых и несовместимых составов | 104 |
| 3.3 Оценка реологического поведения печатных композиций на основе полиуретановых связующих в смеси с различными загустителями..... | 111 |
| 3.4 Исследование влияния наполнителей на структуру пленок полиуретановых дисперсий и взаимодействие их с волокном методом ИК-спектроскопии..... | 126 |
| 3.5 Исследование пленок на основе полиуретановых дисперсий с помощью термогравиметрического анализа (ТГА)..... | 135 |
| 3.6 Разработка технологии процесса печатания пигментными композициями на основе полиуретановых дисперсий в условиях трафаретной печати..... | 140 |

| | |
|--|-----|
| 3.7 Разработка комплексных загусток с использованием полиуретанового загустителя Лапрол ДЗ для повышения качества печати | 150 |
| 3.8 Исследование тканей, напечатанных композициями на основе полиуретановых дисперсий с применением комплексных загусток методом оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ)..... | 165 |
| 3.9 Исследование поверхности пленок на основе композиций с применением комплексных загусток методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)..... | 169 |
| Выводы..... | 175 |
| Список литературных источников..... | 178 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы:

Более 50% напечатанных текстильных материалов получают пигментами по трафаретной технологии. Данное направление современной текстильной промышленности развивается как за счет расширения ассортимента текстильно - вспомогательных веществ, так и за счет оснащения предприятий новейшим оборудованием.

Несмотря на множество преимуществ этого вида печати все еще существуют проблемы, возникающие в ходе технологического процесса, приводящие к недостаточному качеству отпечатков. Вместе с тем ограничено использование отечественного сырья. Одним из решений этих проблем является разработка новых композиций на основе полиуретановых дисперсий (ПУД) отечественного производства, используемых в качестве связующих за счет многофункциональных свойств, вызванных особенностью их строения. ПУД обеспечивают получение при низкотемпературной обработке прочных и эластичных полимерных пленок, посредством наличия как жестких фрагментов цепи, за счет изоцианата, так и гибких, за счет полиольных фрагментов, а также наличия ионной группы, способствующей повышению устойчивости окрасок и сокращению расхода текстильно-вспомогательных веществ в красках за счет придания дисперсиям самодиспергирующих свойств. Такие дисперсии также являются экологически чистыми продуктами, так как при их получении не применяют токсичные растворители. Использование в качестве реологического модификатора ПУ загустителей в составах с ПУД позволяет создавать эффективные в применении печатные композиции, и получать отпечатки высокого качества с улучшенными эксплуатационными свойствами.

С другой стороны, расширяя ассортимент печатных красок и, разрабатывая технологии их применения, повышаются потребности в малотиражном выпуске текстильных изделий с оригинальным художественно-колористическим оформлением с ориентацией на современное печатное оборудование, к которому можно отнести трафаретные печатные станки карусельного типа. Преимущества

трафаретной печати следующие: возможность запечатывания любого вида подложек, большой ассортимент применяемых красок, возможность получения малых тиражей продукции за счет простоты изготовления печатных форм, к тому же способных к регенерации, создание различных спецэффектов при небольшой себестоимости производства.

Таким образом, разработка рекомендаций относительно внедрения новых экологичных ПУ компонентов пигментных печатных композиций отечественного производства с ориентацией на индустрию современных российских печатных компаний – одно из важных направлений развития текстильной промышленности России.

Цель диссертационной работы:

Целью работы является разработка технологии печатания текстильных материалов при использовании новых водных ПУД отечественного производства в качестве связующих в пигментных печатных композициях, а также оценка эффективности их применения с различными по природе загустителями, прежде всего ПУ, и определение для разработанных композиций необходимых условий процесса трафаретной печати на станках карусельного типа.

Цель работы определила следующие экспериментальные задачи:

- ✓ Обоснование возможности применения ПУ в качестве связующих в пигментной печати на примере импортных полимеров;
- ✓ Выбор наиболее эффективных пленкообразующих связующих из ряда отечественных ПУД марки «Аквапол»;
- ✓ Анализ влияния совместимости компонентов новых печатных составов на основе загустителей различной природы на печатно-технические и колористические свойства окрасок;
- ✓ Установление оптимальных соотношений концентраций компонентов печатных композиций на основании определения структурно-механических параметров и реологического поведения систем;
- ✓ Исследование влияния введения наполнителей на структуру пленок предлагаемых композиций и их адгезионную прочность к волокну;

- ✓ Разработка технологии процесса печатания рекомендуемыми композициями на основе ПУД при оптимальных условиях трафаретной печати;
- ✓ Оптимизация составов печатных красок за счет применения комплексных загустителей на основе природных и ПУ полимеров с целью повышения качества печати.

Научная новизна результатов диссертационной работы состоит в следующих основных достижениях:

- ✓ В работе впервые проведено комплексное исследование свойств новых отечественных ПУД в качестве связующих веществ в пигментных печатных композициях;
- ✓ На основании физико-механических, колориметрических, спектрофотометрических, реологических и других современных методов изучены основные свойства наиболее эффективных ПУД, марки Аквапол 11 и Аквапол 15, последняя из которых является экологически чистым продуктом, так как не содержит токсичного растворителя, выявлена совместимость данных дисперсий с различными по природе загустителями, подобраны оптимальные компонентные соотношения в предлагаемых печатных композициях;
- ✓ С целью повышения качества узорчатой расцветки предложен состав комплексной загустки на основе ПУ загустителя отечественного производства с природными альтернативными веществами, улучшающей мягкость грифа и степень проникновения краски на изнаночную сторону напечатанных текстильных изделий.

Практическая значимость работы:

На основании полученных экспериментальных данных:

- ✓ разработана технология процесса печатания малокомпонентными композициями на основе новых ПУД отечественного производства, позволяющих заменить дорогостоящие импортные аналоги, в том числе для цифровой печати, при этом обеспечить экономию энергозатрат за счет

низкой температуры обработки, снизить «забиваемость» сеток шаблонов при совместном использовании дисперсий с ПУ загустителями, улучшить экологическую безопасность процесса печатания;

- ✓ найдены оптимальные составы эффективных комплексных загусток на основе природных компонентов, модифицированных ПУ, что позволяет расширить ассортимент текстильных печатных красок для перспективного класса пигментных красителей, повышая качество изделий за счет получения узорчатых расцветок с мягким грифом, интенсивной окраской, устойчивых к внешним воздействиям и обеспечивая создание конкурентоспособной отечественной текстильной продукции.

Общая характеристика методов исследования:

Теоретические и экспериментальные исследования проводились с использованием физико-химических и физико-механических методов (адгезиометрия, вискозиметрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопии и др.) на приборах («Реотест-2», «Instron 4411», «FPZ 10/1», «СМ-3600d», «Specord M80», «TGA Q50», «The Phenom», «Ntegra Prima»), позволяющих получать достоверные результаты. Подготовительные процессы и печатание осуществлялись при помощи современного оборудования («Mega-Light», «Chameleon», «Economax II M»).

Все расчеты и обработка экспериментальных данных в работе проведены с использованием ПЭВМ.

Апробация работы:

Основные положения диссертации и результаты работы были представлены на:

Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности (Поиск – 2012)» (Иваново, 2012), Всероссийской научной конференции молодых ученых «Инновации молодежной науки» (Санкт-Петербург-2012), Научно-практической конференции аспирантов университета (МГТУ имени А.Н. Косыгина) на иностранных языках (Москва, 2012), 64-ой межвузовской научно-технической конференции «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству» (Кострома,

2012), 3-ем всероссийском семинаре «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции (Плѣс – 2012)» (Иваново, 2012), Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности (Текстиль – 2012)» (Москва, 2012), Международной научно-технической конференции «Современные наукоѣмкие технологии и перспективные материалы текстильной промышленности (Прогресс – 2012)» (Иваново – 2012), Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности (Поиск – 2013)» (Иваново, 2013), Международной научно-технической конференции «Современные наукоѣмкие технологии и перспективные материалы текстильной промышленности (Прогресс – 2013)» (Иваново, 2013), Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и лёгкой промышленности» (Москва, 2013), Международной научно-технической конференции «Новое в технике и технологии текстильной и лёгкой промышленности» (Витебск, 2013), Всероссийской научной студенческой конференции «Инновационное развитие лёгкой и текстильной промышленности (ИНТЕКС – 2014)» (Москва, 2014), Всероссийской межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству» (Кострома, 2014), Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии развития текстильной и легкой промышленности» (Москва, 2014), Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы науки в развитии инновационных технологий (Лен-2014)» (Кострома, 2014), Международной научно-технической конференции «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности (ИННОВАЦИИ – 2014)» (Москва, 2014), Международной научной конференции и X всероссийской олимпиаде молодых ученых «Композиционные и наноструктурные материалы» (Санкт-Петербург, 2014).

Публикации:

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 8 статьях, 4 из которых – в журналах, включенных в перечень ВАК, и 17 тезисах докладов на конференциях.

Структура и объем диссертационной работы:

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 191 странице машинописного текста, содержит 37 таблиц, 54 рисунка. Список литературы включает 141 ссылку.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Пигментная печать текстильных материалов

1.1.1 Перспективы развития пигментной печати

В работе [1] сообщается о том, что с использованием технологии пигментного печатания в мире сегодня печатается более 50% всех набивных рисунков, а по отдельным видам — до 90—95%. Причина столь бурного развития технологии водного пигментного печатания легко объяснима присущими только ему уникальными свойствами. Это высочайшая чистота и яркость печати, непревзойденная светостойкость, широкая палитра художественных решений декоративного оформления текстильного материала, будь то ткань или трикотажное изделие изысканного внешнего вида или одежда традиционного массового спроса — для отдыха, спорта, а также специального назначения — рабочая одежда с логотипным знаком или профессиональная одежда корпоративного стиля.

С каждым годом пигментная печать наращивает свою приоритетную значимость как наиболее современная в экологическом отношении и экономически выгодная [2]. Интенсивному развитию пигментной печати за рубежом способствовало создание безбензиновых композиций, исключивших использование топливных материалов и обеспечивших экологическую чистоту и пожаробезопасность технологии. До 1990 года спрос отечественных отделочных предприятий на безбензиновую технологию удовлетворялся главным образом централизованными поставками импортных композиций [3]. В работе 1995 года [4] упоминалось о том, что технология пигментного печатания, а также крашения используется в недостаточном объеме по причине отсутствия отечественного производства синтетических загустителей и связующих в достаточных масштабах и хорошего качества. При этом пигментные красители в отечественной текстильной промышленности при производстве набивных тканей занимают ведущее место по объему применения [5]. К примеру, тамбовское ЗАО «Пигмент» успешно освоило

производство пигментов, но не комплектует их связующими и загустителями и, к сожалению, проигрывает в конкуренции с зарубежными фирмами [6].

В последние годы отечественные разработчики стремятся расширять ассортимент и производство отечественных препаратов, так как снижение расхода дорогостоящих импортных препаратов позволит снизить себестоимость напечатанных тканей. Помимо этого, вступление Российской Федерации во Всемирную торговую организацию поставило перед отечественными предприятиями задачу повышения конкурентоспособности выпускаемой продукции. Оценка конкурентоспособности непосредственно связана с оценкой качества [7].

Для печатания пигментами используют любые ткани, например хлопчатобумажные, синтетические и смесовые (целлюлозо-синтетические). Ткани различного состава печатают пигментами с использованием печатных красок, содержащих пигментный краситель и закрепляющую композицию. Эта композиция содержит эмульсию синтетического связующего для фиксации пигмента на текстильном материале, сшивающий агент для обеспечения необходимой прочности фиксации, загуститель для придания краске нужной консистенции [8]. При необходимости такие композиции могут также содержать различные целевые добавки: пеногасители, эмульгаторы, смягчители, щелочные или кислотные агенты [9]. Очередным преимуществом данной технологии является исключение затрат на ряд химматериалов, таких как, например, гидрокарбонат натрия, кальцинированную соду, гидросульфит и ронгалит, различные моющие ТВВ [2].

Самым уязвимым местом при печатании пигментами является устойчивость окрасок к физико-механическим испытаниям, особенно к трению, порождаемая отсутствием химического сродства к текстильным волокнам пигментов, а также жесткость грифа в местах печати [10]. Поэтому основным требованием к связующим веществам остается необходимость высокой адгезии к волокнистому материалу. Также они должны давать гомогенные растворы, что особенно важно при печати сетчатыми шаблонами и создавать мягкую и прозрачную пленку на ткани. Не менее сложная задача - нахождение оптимальной структуры полимеров

загустителей (степень полимеризации, степень замещения и т.д.), обладающих высокой загущающей способностью и не вызывающих повышение жесткости тканей. При этом загуститель должен быть по реологическим и тиксотропным свойствам близок к традиционным загустителям (альгинатным) [11]. Подробнее об основных компонентах печатных композиций остановимся в следующих разделах.

Особое значение имеет пригодность пигментного печатания для любых видов печатного оборудования от плоской фотофильмпечати до ротационной с высокими скоростями [2].

Универсальная пригодность технологии данного способа для практически любого вида текстильных изделий как при непрерывном процессе печатания полотен, так и при мелкосерийном и штучном печатании готовых изделий или кроя, усиливается также ее способностью гибко встраиваться в любой производственный цикл и выполняться малыми средствами. Это делает процесс пигментного печатания экономически оправданным. Применение современных высокоэффективных фиксаторов позволяет существенно снизить уровень температуры при закреплении красочных слоев (до 100°C и ниже) и уменьшить энергозатраты на 35-55% [1].

1.1.2 Особенности печатания пигментами трафаретным способом

Еще в период 1990 - 96 гг. для нашей промышленности наметилось новое направление развития технологии пигментной печати: развитие мелкосерийных производств и становление их на уровень современных технологий и технического оснащения. Решение такой задачи в достаточно короткие сроки возможно лишь при использовании такого способа колористического оформления, как пигментная печать. Здесь особая роль принадлежала, так называемым, специальным видам пигментной печати в расширенном диапазоне технологических решений. Это позволило наладить производство для

оформления готовых изделий, профессиональной одежды и различных видов рекламной продукции на текстильных материалах [2].

На сегодняшний день существует множество технологических решений для создания бизнеса декорирования текстиля как для небольших рекламно-производственных фирм и салонов оперативной полиграфии, так и для крупных текстильных производств и предприятий. Эти решения отличаются производительностью, тиражностью, мобильностью и себестоимостью, но объединяет их одно – стремление к высокому качеству готовой продукции. Классическая, традиционная и на сегодняшний день незаменимая промышленная технология печати по ткани – трафаретная [12] (или шелкография).

В первую очередь, использование трафаретов позволяет соблюсти нужные пропорции предметов, являющихся основой композиции рисунка. Во-вторых, используя трафареты, легче разложить изображение на более простые слои.

Очень ясно определяются и эстетические критерии трафаретных изображений, в основе которых находится выразительность графического силуэта, особенности материалов, из которых изготовлен трафарет, и способ нанесения краски. Эта технология удобна тем, что ускоряет работу, и незаменима при имитации различных фактур и росписи [13].

Широкому применению трафаретной печати способствуют следующие достоинства:

- простота процесса;
- возможность использования различного оборудования (от простых ручных станков, до многокрасочных автоматических линий);
- формат печати от нескольких миллиметров до нескольких метров;
- отсутствие ограничений в толщине, форме и структуре поверхности запечатываемого материала;
- высокая устойчивость трафаретных оттисков к светопогоде;
- большая толщина красочного слоя на оттиске (10-500 мкм), которая позволяет получить высокую яркость и насыщенность изображения, а также специальные эффекты;

- большой ассортимент применяемых красок и лаков, которые отличаются друг от друга по составу и вязкости (возможность применения красок, имеющих в своём составе добавки для специальных эффектов: термочувствительные, вспенивающиеся, флуоресцентные, фосфоресцирующие, светоотражающие, металлсодержащие, перламутровые, ароматические краски и т.п.);
- отсутствие разнооттеночности в пределах оттиска и в тираже;
- относительно дешёвая печатная форма;
- сочетание трафаретной печати с другими способами, позволяющее достичь особых художественных эффектов;
- рентабельность при печатании малых и средних тиражей [14], а также многие другие.

За несколько тысяч лет своего существования шелкография не была вытеснена более современными способами нанесения изображений и, благодаря своей универсальности и усовершенствованным технологиям, занимает сегодня огромный сектор рынка [15].

Ассортимент текстильных изделий запечатываемых трафаретной печатью достаточно широк и разнообразен.

Ранее это были футболки с эмблемами рок-групп, политических компаний, общественной пропагандой и повседневной рекламой. Далее, как направление прибавилась печать логотипов по спецодежде, которая стала существенным элементом престижа компании. Эта деятельность начала привлекать к себе пристальное внимание технологов-разработчиков тканей, модельеров и конечно, печатников.

Интересным и активно развивающимся направлением является печать по тканям и трикотажу для спорта (традиционные футболки, спортивные костюмы, костюмы для выступлений спортивных команд, купальники, куртки, бейсболки и т.д.) За последние 2-3 года возникло явление, так называемой, «промоушен одежды», которая необходима компаниям, работающим на рынке пищевой, табачной продукции, производства напитков и т.п. И последнее – это декорирование верхнего трикотажа (молодёжная одежда, детская одежда) с

применением специальных внешних эффектов, придающих изделиям модный современный вид [16].

Для печати на текстиле широко используется различное оборудование: ручные станки, карусельные машины, многокрасочные машины для печати на рулонных материалах и крупноформатные секционные машины. В качестве дополнительного оборудования на участках текстильной, трафаретной печати применяют сушильные устройства, машины для упаковки запечатанных изделий, а также устройства для изготовления печатных форм [17]. Последние современные разработки оборудования – многоцветные станки эллипсного типа с УФ-сушилками.

Для печатания крупных тиражей лучше выбрать автоматизированную модель, а ручные станки подходят для изготовления малых партий. К преимуществам последних стоит отнести их сравнительно невысокую стоимость и меньшие затраты времени на подготовку к тиражу. К плюсам полуавтоматов относится стабильность цветопередачи, возможность программирования технологического цикла, высокая производительность и точность приводки [18].

Карусельные машины - наиболее популярное оборудование для высокопроизводительной автоматической печати на широком спектре готовых изделий или крое продукции [17].

При производстве текстиля или выпуске больших объемов запечатанных текстильных изделий более актуальны машины карусели типа серии «Chameleon» (компания M&R, США). Во-первых, эти машины имеют конструкцию трехуровневой пирамиды, позволяющей при производственной необходимости расширять четырех- и шестикрасочные модели до 10 красок. Во-вторых, профильная конструкция несущей рамы обеспечивает максимальную жесткость и легкость карусели при работе. В-третьих, все детали, воспринимающие значительные динамические нагрузки, выполнены из упрочненных материалов, обладающих повышенной износостойкостью, а рабочие столы из алюминиевого сплава покрыты слоем специальной резины, устойчивой к воздействию красок, растворителей и тепла. Все это, а также повышенная точность всех регулируемых

механизмов, позволят печатать много, с высоким качеством, без остановок производства на дополнительные операции регулировок, настроек и ремонт оборудования, а, значит, увеличить срок службы машины и получить ожидаемую прибыль [19].

Изделия, подготовленные к печати, надевают на рабочие столы машины и временно фиксируют клеем. Столы с изделиями вращаются от одной печатной секции машины к другой. За один рабочий оборот карусельная машина выполняет одновременную многокрасочную печать и промежуточную сушку с максимальной производительностью от 500 до 1200 изделий в час. Совершив полный оборот, рабочие столы возвращаются в исходное положение. Со столов снимают запечатанные изделия и укладывают на транспортер туннельной сушки, а на их место, на рабочие столы надевают новые [17].

Трафаретная печать – это один из полиграфических способов печати, что подразумевает наличие допечатного (формного) процесса.

Известно, что в технологии трафаретной печати применяются печатные формы, основой которых является ситовая ткань или сетка. Правильность выбора характеристик и качества изготовления печатной формы самым непосредственным образом влияет на результат печати, в том числе на качество оттисков, четкость воспроизведения печатающих и пробельных элементов, разрешающую способность формного и печатного процессов, определяющих воспроизводимую линиатуру растра, получение всевозможных специальных эффектов, яркость и насыщенность красок [20].

Сетки из синтетических волокон характеризуют номером, т.е. числом нитей, приходящихся на 1 см. Обычно при печатании сетчатыми шаблонами используют сетки номеров 110-180 и лишь для очень грубых рисунков на плотных тканях применяют сетки более низких номеров [21].

Исследователи отмечают важным влияние номера сита сетчатого шаблона, конструкции, давления ракли и скорости печатания на качество отпечатков. Номер сита влияет на все основные показатели качества печати: чёткость контура, ровноту и степень проникновения краски в ткань [18].

В работе [22] отмечается, что одной из причин неравномерного нанесения краски на изделие является неравномерность пропускного профиля сетчатого шаблона. Проверка гравировки шаблона с помощью измерительного прибора позволяет выявить отклонения параметров от заданных размеров. К неравномерности печати приводит несоответствие количества подаваемой печатной краски пропускаемой способности шаблона, вызываемое изгибом ракля в его средней части. С увеличением впитываемости изделия повышаются требования к шаблону и печатающему устройству. При снижении впитывающей способности изделий равномерность печати повышается несмотря на недостатки шаблона и печатающего устройства.

Стоимость изготовления набора сетчатых шаблонов значительно ниже стоимости набора гравированных медных валов для тканепечатных машин. Кроме того, на изготовление набора шаблонов требуется значительно меньше времени, чем на гравирование соответствующего набора металлических валов. Таким образом, печатание сетчатыми шаблонами особенно целесообразно при небольшой и средней тиражности рисунка.

Усовершенствование способов изготовления сетчатых шаблонов даёт возможность (за небольшим исключением) воспроизводить рисунки всех видов и эффектов [21]. В настоящее время печатание сетчатыми шаблонами применяют очень широко.

Важной задачей печатного процесса является правильный выбор ракля. Увеличение массы и давления ракля приводит к значительному снижению вязкости печатной краски из-за разрушения ее внутренней структуры и к повышению ровноты печати, но лишь до определённого предела. С дальнейшим повышением давления ракля ровнота ухудшается. Глубина проникновения краски в ткань влияет на интенсивность окраски и зависит от количества наносимой краски и ее вязкости, от структуры ткани и ее смачиваемости, от давления ракля, от скорости печати и т.д. Повышение скорости печатания сопровождается уменьшением толщины наносимого слоя краски, что способствует повышению ровноты печати [18].

Качество печати зависит от многих факторов, особенно на первой стадии печатания, которая заключается в переносе печатной краски на ткань и формировании отпечатка. Однако необходима дальнейшая работа в этом направлении для создания законченного процесса первой стадии, позволяющего прогнозировать основные показатели качества печати. Вторая стадия печатания, на которой создаются условия для перехода красителя из печатной краски на ткань, должна рассматриваться с учётом конкретного способа и применительно к конкретному типу печатного оборудования. Только в этом случае можно наметить эффективные пути ускорения процесса и повышения качества печати [23].

В качестве параметров оценки технологического процесса в работе [24], к примеру, предлагаются следующие:

- порядок и условия приготовления печатных композиций (температура, качество воды, рН, вязкость);
- технологические режимы работы печатного оборудования: климат цеха, скорость оборудования, температура сушки и фиксации.

Известно, что при печатании тканей обязательной процедурой является процесс термофиксации. Обычно, термофиксация проводится при температурах порядка 378-423 К в течении 5 минут и имеет целью обусловить и интенсифицировать химические процессы, протекающие в печатном слое с образованием химических сшивок [25].

Анализируя вышеизложенное можно предположить, что в ходе проводимого эксперимента необходимо учитывать все возможные условия, которые повлияют на качество получаемых отпечатков. Их оптимизация и адаптация к определенным видам печатных красок и материалов позволит не только обеспечить удобство и практичность всего технологического процесса печати, но и повысить конкурентоспособность получаемой продукции.

1.1.3 Печатные краски для трафаретной печати

Трафаретные печатные краски (ТПК)- важнейший полиграфический материал. Их производство связано с развитием трафаретного способа печати, которое в значительной степени отражает его состояние, структуру и тенденции дальнейшего развития [14].

Для получения хороших результатов печатания необходима безупречная печатная краска. Она должна быть эластичной, тягучей. Ее консистенция должна обеспечивать, с одной стороны, четкость контуров, с другой – хорошие печатные свойства и достаточную глубину проникания в ткань при печатании сетчатыми шаблонами. Красители и химические материалы должны быть равномерно распределены в печатной краске и находиться в полностью растворенном, или тонкодисперсном, состоянии [21].

Также краски не должны самопроизвольно протекать через печатающие элементы трафаретной формы и растекаться в толстом слое на оттиске; чтобы не произошло смазывания изображения, длительное время не высыхать на печатной форме и быстро закрепляться на оттиске [14].

Печатная краска для трафаретной печати – это гетерогенная коллоидная система, состоящая из высокодисперсных частиц пигментов, равномерно распределённых и стабилизированных в жидкой фазе связующего вещества. Перечень входящих в состав печатной краски связующих веществ приобретает практическое значение для технолога трафаретной печати, так как он может найти подходящую краску для той или иной подложки. Чаще всего в производстве красок применяют акрило-виниловые смолы, полиэфирные, алифатические акрилаты, виниловые смолы с наполнителями, полиуретановые, целлюлозные, нитроцеллюлозные, гидроцеллюлозные и эпоксидные смолы. Тенденцией является все более широкое использование диспергированных в воде смол или водяных смесей с целью устранения растворителей из рабочих помещений [14].

Две основных группы красок для печати по текстилю трафаретным способом: краски на водной основе и пластизольные краски, изготовленные на

основе ПВХ - смолы. До сих пор в промышленных процессах на текстильных предприятиях нанесение рисунков осуществляется с использованием традиционного класса красителей - водными способами. Но для мелкосерийной печати все больше внедряются пластизольные краски [16].

На современном рынке текстиля в настоящее время потребителями трафаретных технологий являются две основные группы. Первая группа – крупные и средние швейные фабрики, производители одежды. Ко второй группе можно отнести различные рекламные агентства, производителей футболок, спортивной одежды, модельные дома.

Водные печатные краски от своих «конкурентов» пластизольных отличаются тем, что содержат в основе 50 % воды и полностью свободны от фталатов. Водные краски – это выбор тех, кто следит за экологическими характеристиками своей продукции. В первую очередь к ним относятся производители детской одежды, белья, т.е. первая группа «текстильщиков». Пластизольные краски запрещены к использованию в детской одежде. Ещё одно немаловажное преимущество водных красок – это мягкость отпечатка. И в целом эти краски более приятны на ощупь и на вид. При этом они существенно дешевле, чем пластизольные.

Недостатком водных красок является то, что во время печати они достаточно быстро «забивают» ячейки сита из-за испарения воды. По той же причине при печати водорастворимыми красками применяются сетки плотностью 40-60 нитей/см. Несмотря на это, к водным краскам можно легко приспособиться, зная основные параметры и технологические тонкости их использования [26].

При печати контурных и мелких, а также насыщенных по цвету рисунков возникает проблема «забивания» шаблона печатной краской, чему дополнительно способствуют высокие концентрации пигмента и недостаточно диспергированный загуститель, нужные для получения требуемой насыщенности цвета и прочности окрасок. Проблема налипания связующего и печатного состава на печатное оборудование и «забивания» сетчатых шаблонов является одной из наиболее значимых. Для улучшения печатно-технических свойств и стабилизации

паст пигментной печати на многих предприятиях используются специальные эмульгаторы / замасливатели (протекторы шаблона) [10].

Особое значение для характеристики сеток из синтетических волокон имеет проницаемость печатной краски, которая снижается при увеличении плотности сетки и уменьшении диаметра нитей. Снижение проницаемости особенно нежелательно при печатании тканей из синтетических гидрофобных волокон, в том числе полиамидных, полиэфирных, полиакрилнитрильных [21].

Особенностью пластизольных красок является высокая температура полимеризации (143-166 °C). При сушке температуру нагревателя устанавливают значительно выше. При обычных условиях пластизольная краска не высыхает, что позволяет оставлять ее на печатной форме на длительное время. И в сыром состоянии, и при полимеризации краска выделяет в атмосферу минимальное количество вредных веществ.

Из немногих недостатков пластизольных красок можно отметить довольно большую жесткость красочного слоя после полимеризации (высыхания), что создает ощутимый эффект «корки», особенно на больших «плашках». После стирки гладить такие изделия нужно только с внутренней стороны. Это связано с тем, что получаемый после полимеризации слой является термопластичным, то есть имеет способность многократно расплавляться под действием температуры. При сушке пластизольной краски следует учитывать некоторые важные особенности. К примеру, краска, нанесенная на ткань, должна быть высушена сразу после печати. Если произойдет задержка, пластификатор из краски может начать проникать в запечатываемый материал. Это будет выглядеть как масляный ореол вокруг рисунка [14].

Реологические свойства красок, важнейшие из параметров соблюдения требований к трафаретным печатным краскам. Трафаретные краски, являющиеся структурированными системами, должны обладать вполне определенными показателями скорости восстановления структуры, оптимальными значениями вязкости, текучести. Данные параметры зависят от множества условий, таких как сроки и условия хранения, содержание растворителей. Температура окружающего

воздуха, номер сетки, характер изображения, наличие орошения формы, скорость печати и другие факторы также могут вызвать необходимость корректировки данных параметров.

В отличие от любого другого оборудования трафаретное требует более четкого знания технологии печатания и цветоделения, а также конструктивных особенностей машин, свойств красок и материалов [18]. По колористическим результатам печатание дает технологам наиболее широкий спектр возможностей, а по технологии, аппаратурному оформлению является наиболее сложной фазой отделочного производства [18]. Поэтому соблюдение оптимальных соотношений компонентов, их совместимости, реологии и других печатно-технических параметров краски требуют последовательного и детального изучения.

1.1.4 Пигментные красители для трафаретной печати

Пигменты - это нерастворимые в воде и органических растворителях цветные, чёрные или белые высокодисперсные кристаллические порошки. Пигмент обеспечивает цвет, и в некоторых случаях кроющую способность (оптическую плотность) краски [14].

Процентное соотношение пигмента по отношению к трафаретной краске является минимальным, в среднем значения колеблются в пределах 5-10%. Поэтому понятие покрывной способности не может быть связано с одним лишь только пигментом, а скорее с балансировкой всех компонентов смеси. Пигменты, используемые в трафаретных печатных красках, бывают искусственными, неорганическими, лаковыми, синтетическими и органическими [14].

Органические пигменты являются соединениями углерода и считаются более безопасными в пользовании в отличие от некоторых неорганических пигментов. Синтетические пигменты – сложные органические соединения, в которых ароматические радикалы связываются хромоформными группами [14].

Органические текстильные пигменты различных фирм одинаковы по своим химическим свойствам, однако по техническим характеристикам, а иногда по колористическим (чистота тона, интенсивность) могут сильно отличаться.

Значительное влияние на такие свойства пигментов, как степень дисперсности, термостойкость, укрывистость, светостойкость, миграционная способность, прочности окрасок оказывают и условия диспергирования (тип мельниц: шаровые, бисерные), и природа вводимых при диспергировании функциональных добавок. В качестве препаратов, которые интенсифицируют процесс получения текстильного пигмента, вводятся диспергаторы, эмульгаторы, пеногасители; для улучшения устойчивости пигментных паст во время хранения вводят биоциды, антифризы и др.[10].

Ассортимент и производство пигментов в России вполне достаточные для удовлетворения потребителей. Отдельные марки, как например, яркие фиолетовые и чистые зеленые могут импортироваться из других стран. Кроме органических пигментов в России разработан и может предлагаться ряд минеральных пигментов, в том числе пигмент белый и пигменты перламутровые разных оттенков [4]. Наиболее известно Тамбовское НПО KRATA, предлагающее продукцию АО «Пигмент».

Все же на сегодняшний день предприятия используют в большей степени импортные марки пигментов. Наиболее распространенные и рекомендуемые авторами [27] для пигментной печати следующие производители: Hunstam (Ciba) – «Лиосперс», DyStar – «Имперон Р», Clariant – «Принтофикс», BASF – «Гелизарин», Bezema – «Бецапринт» и «Бецафлуор», Minerva – «Минерпринт» и «Флуоресцент», Synthesia – «Версапринт».

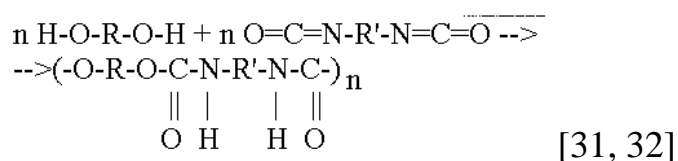
1.2 Полиуретаны и полиуретановые дисперсии. Общие сведения

1.2.1 Химическое строение, особенности получения и свойства водных дисперсий полиуретанов

Россия является единственным регионом, в котором отмечены удвоенные темпы роста потребления полиуретановых (ПУ) материалов для различных отраслей промышленности. По прогнозам до 2015г., они составляют 12% в год.

Основные проблемы рынка ПУ являются дефицит и высокая стоимость сырьевых компонентов [28]. При этом отечественные разработчики продолжают исследования в направления развития полимерной химии, основной задачей которой в настоящее время является создание новых полимерных материалов отечественного производства, обладающих комплексом свойств, необходимых для их использования в различных областях народного хозяйства [29].

ПУ – это класс синтетических полимеров, состоящий из органических цепей, соединенных между собой уретановыми звеньями. Получают ПУ в основном путём реакции поликонденсации двухатомных спиртов (гликолей) и диизоцианатов различного химического состава [30], в присутствии катализатора. Также могут быть использованы простые или сложные олигоэфиры. С помощью подбора компонентов (диизоцианатов и гидроксилсодержащих соединений) можно в широких пределах варьировать их свойства [31].



Линейные ПУ в зависимости от химического строения исходных составляющих могут содержать различные группы. К этим группам следует отнести углеводородную (-CH₂-), простую эфирную (-O-), сложноэфирную (-COO-), ароматическую (C₆H₄-), амидную (-CONH-), уретановую (-COONH-), которые отличаются степенью полярности, а следовательно, и прочностью образующих ими физических связей [33]. При наличии уретановых и амидных групп могут возникать очень сильные межмолекулярные связи. Это характерно и для мочевиновых групп (-NHCO-NH-) [34].

Один из основных компонентов ПУ полимера является изоцианат. Для создания ПУ полимеров требуются изоцианаты с двумя или более функциональными группами. Изоцианаты могут быть классифицированы как ароматические вещества, такие как толуилنديизоцианат (ТДИ); или алифатические вещества, такие как изофорондиизоцианат (ИФДИ).

Преимуществом алифатических диизоцианатов является их устойчивость к действию света, в отличие от ароматических диизоцианатов [35].

Ещё одним важным компонентом ПУ полимера является полиол. Полиолы отличаются от низкомолекулярных гликолей протяжённостью цепей и перекрёстными соединениями, имеют высокую молекулярную массу. Производятся полиолы с помощью инициатора и мономерных строительных блоков. Обычно это полиэфирные полиолы двух видов: созданные путём реакции эпоксидов со стартовым компонентом, содержащим активный водород, или путём поликонденсации многофункциональных карбоксильных кислот и гидроксильных компонентов. Также они могут быть классифицированы как гибкие и жёсткие полиолы, в зависимости от функциональности инициатора и их молекулярной массы [36].

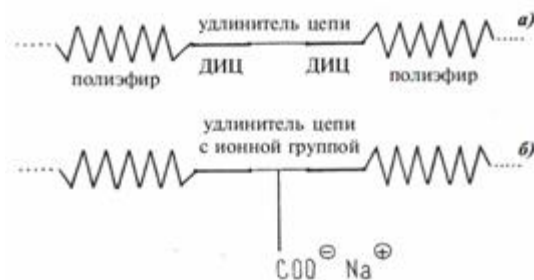
Жёсткий фрагмент полимерной цепи, придающий полимеру прочность, образуется изоцианатами, а гибкие участки, сообщающие ему эластичность, формируются соединениями простых и сложных полиэфиров [32].

На сегодняшний день группа ПУ пополнилась ПУ иономерами, синтезируемыми в виде водных дисперсий полимеров в отсутствие эмульгаторов [37]. Производство водных полиуретановых дисперсий (ПВД) является быстрорастущим сегментом рынка ПУ, развитие которого стимулирует экологическое законодательство [38]. Ужесточение экологического законодательства, касающееся снижения эмиссии летучих органических соединений (ЛОС), является одной из основных причин разработки технологий, альтернативных производству традиционных органорастворимых ПУ. Благодаря особенностям химического строения ПУ-покрытия обладают исключительными свойствами [28].

В работе [32] описываются основные различия этой группы полимеров от ПУ. Авторами показано, что схема синтеза дисперсии иономера схожа со схемой синтеза дисперсии полимера, но производство иономера протекает в отсутствие эмульгатора.

На первой стадии синтезируют низкомолекулярный гидрофилизованный изоцианатный предполимер из ди- или полиолов и ди- и полиизоцианатов. На второй стадии предполимер диспергируют в воде и после производят удлинение цепи [39].

Схемы строения ПУ: где а) эластомер, б) иономер [32]



Наиболее распространенный метод синтеза ПУД, по мнению Мищенко А.А., является предполимерный метод. Главное достоинство метода заключается в его простоте. Основной недостаток – необходимость использования полярных растворителей, таких как диметилформамид (ДМФА), для регулирования вязкости предполимера. В работе [39] автор предлагает получение ПУД на основе ДМС – полиэфиров (синтезируемых в присутствии биметаллцианидного катализатора), имеющих оптимальные значения вязкости без введения органических растворителей. Это позволило разработать экологически эффективную ПУД марки «Аквапол 15» с возможностью широкого практического применения.

Важным является тот факт, что роль ПАВ иономерный ПУ выполняет самостоятельно за счет введения в цепь полярной группы. Вследствие этого дисперсии таких полимеров называют самодиспергирующимися [40]. Ионная группа может быть введена в удлинитель цепи, жёсткий или гибкий сегменты.

Чаще всего для гидрофилизации ПУ используют соединения анионного типа. Такими соединениями являются низкомолекулярные диолы, содержащие карбоксильные группы (иногда сульфокислотные) [39].

Так, известен уретановый латекс «Пулан», где ионная группа введена в жёсткий сегмент, в роли которого использован 2,4- ТДИ [40, 41]. Наличием ионной группы в удлинителе цепи отличается ПУД марки «Латуран», здесь в

качестве иономера представлена карбоксильная группа [41, 42]. В соответствии с характером разнообразных групп и их местоположением, отличаются свойства и типы ПУ латексов.

1.2.2 Применение полиуретановых дисперсий в пигментной печати

1.2.2.1 Особенности применения полиуретановых дисперсий и других полимеров в качестве связующих в пигментной печати

Для осуществления технологии пигментного крашения или печатания, как правило, применяют импортные связующие. Ясно, что недостатком технологии является высокая стоимость препаратов. Из многочисленных литературных данных видно, что в качестве связующего компонента в основном используют эмульсии на основе производных полиакриловой кислоты или поливинилацетата.

Безусловно, синтетические акрилаты в настоящее время являются доминирующим классом полимеров, как в качестве связующих, так и загущающих веществ [43]. Этот тип связующих обладает хорошей светостойкостью, устойчивостью к высоким температурам, стиркам и химчистке, но отличается невысокой устойчивостью к сухому и мокрому трению. Однако существуют факторы, ограничивающие использование акрилатных связующих на отечественных текстильных предприятиях. Ими являются их высокая стоимость, а также то, что они обуславливают высокую налипаемость печатной краски на оборудовании и кирзе [8]. Для повышения показателей устойчивости к сухому трению в пигментной печати рекомендуется использовать акриловые связующие в смеси с бутадиеновыми. Следует учитывать, что бутадиеновые полимеры очень чувствительны к действию температуры и света. В результате этих действий происходит пожелтение пленки полимера [27].

В связи с этим на отечественных предприятиях широко используются пигментные композиции, содержащие в качестве связующего компонента поливинилацетатную эмульсию [8].

В литературе по пигментной печати, описывающей компоненты печатных композиции, а в частности связующие вещества, часто упоминается, что в

основном в качестве пленкообразующих связующих используются три группы полимеров: на основе акрилата, бутадиена и ПУ. При этом наиболее широко авторы описывают свойства первых двух упомянутых полимеров, а информация о ПУ скудна и включает лишь несколько тезисов о высоком качестве печати при низком температурном режиме фиксации полимерных пленок на его основе и дороговизну импортных препаратов. Данные по исследованиям этого типа полимера существуют, но в основном не систематизированы, а являются частными научными разработками. Причина в том, что ПУ – новый класс связующих веществ, и он еще недостаточно внедрен на производство, также и по причине отсутствия отечественных препаратов.

В работе [41] впервые проведено комплексное исследование свойств водных ПУ иономеров как альтернативных связующих для пигментных печатных составов, на основании которого установлено следующее: наличие ионной группы в полимере сообщает полимерным пленкам связующего и пигментным печатным краскам новые свойства. Это позволило авторам создать на основе ПУ иономеров малокомпонентные печатные композиции с большим сроком хранения, обеспечивающие эффективное закрепление пигментов на волокнистых субстратах различных типов и легко удаляемые с печатного оборудования в процессе его промывки.

В работе исследованы ПУ, синтезированные в присутствии ПАВ и самодиспергирующиеся полимеры с анионными и катионными центрами в цепи. Полимеры отличались также типом жесткого сегмента (2,4 – ТДИ, 4,4' – МДИ), расположением ионной группы в макромолекуле (в удлинителе и жестком сегменте), типом анионного центра ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$), их концентрацией, характером удлинителя цепи.

Анализ свойств ПУ иономеров позволил предположить, что на основе этого класса пленкообразующих соединений может быть решен ряд проблем, сопровождающих применение пигментных печатных композиций.

Результаты эксперимента [41] позволили установить следующее:

- дисперсии самодиспергирующихся ПУ обеспечивают получение более прочных окрасок, что объясняется отсутствием ПАВ, препятствующих коалесценции частиц полимера при формировании плёнки, появлением электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия, которая одновременно способствует увеличению числа водородных связей между макромолекулами полимера за счёт смещения цепей под влиянием ионного центра;

- все исследуемые дисперсии анионного характера при использовании в роли связующих обеспечили сравнительно высокую прочность окрасок к трению и недостаточную устойчивость к мокрым обработкам;

- прочность окраски к мокрым обработкам определяется типом жёсткого сегмента, в соответствии с чем в качестве связующих пигментных печатных красок более эффективными оказались полимеры на основе 4,4'-МДИ;

- поскольку устойчивость окраски к мокрым обработкам зависит от взаимодействия между жёсткими сегментами макромолекул полимера, в роли связующих предпочтительнее использовать полимеры с водорастворимой группой в удлинителе цепи, так как присутствие ее в жёстком фрагменте в процессе сольватации ионных центров ослабляет межмолекулярное взаимодействие в полимере, результатом чего является снижение устойчивости окрасок.

Особенности печатных красок на основе дисперсий анионактивных ПУ послужили предпосылкой для создания на их основе малокомпонентных и стабильных печатных составов за счёт исключения специальных диспергаторов, стабилизаторов, гидротропных веществ, препятствующих высыханию красок, эмульгаторов для облегчения удаления печатных составов, а также смягчителей, поскольку отпечатки обладают мягким грифом [41].

Процесс пленкообразования из латексов рассматривается как 3-стадийный [44], первые две стадии которого - концентрирование латекса, сопровождающееся гелеобразованием, и сжатие геля - происходят при тепловой обработке напечатанной ткани.

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 редуспергируются. 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 [32].

В работе [3] наиболее изучены свойства новых водных дисперсий сульфированных полиэфируретанов (ПЭУ) с различным содержанием ионных групп в ароматическом кольце изоцианатной составляющей.

Большое внимание Костыной М.В. было уделено изучению влияния степени сульфирования ПЭУ на свойства водных дисперсий, свойства печатных красок и качество печати. На основании построенных зависимостей скорости испарения влаги от влагосодержания для ПЭУ латексов с разной степенью сульфирования было доказано образование промежуточного геля с флокуляционными контактами на первой стадии, а на 2-ой стадии – необратимого геля; причем увеличение числа сульфогрупп способствует снижению скорости пленкообразования. Построены зависимости степени забивания сита шаблона печатными красками приготовленными на основе сульфированных ПЭУ в сравнении с другими латексами, оцененные коэффициентом «забивания» шаблона.

Полученные данные свидетельствуют, что ПЭУ с содержанием сульфогрупп 5 мас. % и карбоксилатный ПУ относятся к латексам с наименьшей степенью «забивания» ячеек сита. Способность ионизированной сульфогруппы взаимодействовать с водой за счет электростатической ион-дипольной связи исключает быстрое высыхание печатных красок на шаблоне и ракле, свойственное другим типам связующих [3].

Разработан состав, внедрение которого позволит увеличить объем потребления пигментов и расширить область применения самодиспергирующихся водных дисперсий ПЭУ, как и ассортимент связующих для пигментных печатных систем.

Помимо перечисленного выше, автор работы [41] рекомендуют строго соблюдать компонентный состав печатной краски и температурный режим обработки ткани после печатания. В работе выявлены закономерности снижения интенсивности окрасок в процессе печатания пигментами, обусловленные увеличением несовместимости полимеров и усилением гетерогенности структуры полимерной плёнки при изменении условий формирования плёнки. В связи с этим разработаны печатные композиции для получения различных эффектов, в которых используются оптические свойства смесей несовместимых полимеров. Также определено, что усиливается фазовая неоднородность полимерной плёнки в присутствии предконденсатов термореактивных смол (ПТРС) более чем на 20% от массы ПУ (для латурана и пулана). Также снижение скорости сушки способствует увеличению мутности пленок, что приводит к усилению рассеяния света и снижению интенсивности окрасок [41].

Важно отметить, что разработанные на основе ПУ иономеров композиции внедрены в производство для расцветивания изделий, содержащих полиакрилонитрильное волокно, фиксация на котором пигментов с помощью связующих других типов затруднена. Высокая прочность окрасок при использовании разработанных печатных составов позволила предприятию, на котором она была внедрена, использовать алые марки отечественных пигментов, отличающихся невысокой устойчивостью окрасок, что способствовало улучшению художественно-колористического оформления тканей [41].

Известно, что на свойства наполненных полимеров может оказывать влияние взаимодействие полимера с наполнителем, которое определяется свойствами как наполнителя, так и полимера [45]. Многие авторы считают [46-50], что при введении в полимер наполнителей осуществляется локализованная физическая адсорбция молекул полимера на поверхности наполнителя.

Особенностью структуры ПУ является наличие у них плотной сетки физических связей, которая для ПУ на основе олигоэфигликолей (эластомеров и термоэластопластов) легко может перестраиваться в результате термических и механических воздействий [31].

Фактически имеет место своеобразное «самоусиление» ПУ сеткой физических связей, узлами которой являются полярные группы цепи, способные к специфическому взаимодействию. В зависимости от химического строения ПУ могут обладать различной гибкостью цепи и отдельные их представители являются удобными моделями для выяснения влияния границы раздела с твердым телом на свойства различных полимерных материалов [33].

Указывается [41], что большинство пигментов являются активными наполнителями ПУ плёнки и обладают усиливающим эту пленку действием, что связано с особенностями химического строения ПУ, а именно наличием в его макромолекулах разнообразных типов связей и групп.

Показано, что наличие разнообразных активных групп в полимере обеспечивают взаимодействие ПУ с большинством текстильных пигментов, в соответствии с чем при введении в полимерную плёнку пигмента проявляется фактор конкурентности и наблюдается снижение адгезии, усиливающееся при повышении температуры формирования плёнки. Синтез второго полимера обеспечивает сохранение адгезионной прочности связующего [41].

Плёнка связующего должна удовлетворять целому комплексу требований, что очень сложно обеспечить при использовании индивидуального полимера, поэтому в большинстве случаев используются смеси различных по своему целевому назначению мономеров и предконденсатов [45]. Важные исследования проведены учеными по созданию пигментных композиций, включающих в состав ионные ПУД и их смесей с акрилатами, которые являются новыми разработками ООО «НПП «Макромер» (г. Владимир) [10]. Ещё в работах [51-53] изучались свойства модифицированных ПЭУ путем смешения исходной уретановой композиции с другими полимерами. Поскольку такие системы, могут быть

несовместимы и обнаруживают макрофазное расслоение, то для их получения необходимо использовать специальные методы [54].

В работе [3] исследована возможность снижения водорастворимости пленок из сульфированного ПЭУ за счет введения в печатные составы ПТРС. При этом также повышается устойчивость ПУ к гидролизу, к которому особенно чувствительны ПУ типа "Пулам", синтезированные с использованием ТДИ.

В присутствии ПТРС повышается адгезия полимерной пленки к субстрату, что способствует повышению устойчивости окраски на ткани. Эффективность ПТРС снижается в следующей последовательности: метазин > гликазин > карбамол > карбамол ЦЭМ. В той же последовательности убывает адгезионная прочность и возрастает жесткость напечатанной ткани. С учетом показателя жесткости напечатанной ткани авторами [3] предложено использование гликазина. Изучен механизм взаимодействия гликазина с ПУ и на основе ИК-спектральных исследований установлено отсутствие между ними химической связи. Последнее позволило предположить, что в присутствии гликазина на поверхности текстильного материала синтезируется полимерная пленка композиционного типа, гетерогенность которой, по-видимому, и обеспечивает повышение физико-механических характеристик пленки и показателей качества печатания.

Методом «спектра мутности» осуществлен количественный анализ системы сульфированный ПЭУ - ПТРС и установлен ее гетерогенный и коллоидный уровень неоднородности, что и обеспечивает повышение ее прочностных характеристик. Установлено, что в присутствии гликазина полимерные пленки из сульфированного ПЭУ практически теряют водорастворимость, что обеспечивает получение окрасок с высокой устойчивостью не только к трению, но и к мокрым обработкам [3].

Анализируя работу [3], заинтересовал тот факт, что гликазин не только уменьшает водорастворимость пленок, полученных из водных дисперсий сульфированного ПЭУ, но и выполняет роль добавки, обеспечивающей

сохранение адгезии полимера к текстильному материалу, обычно снижающийся при введении в полимерную пленку пигмента.

Обширные исследования по созданию и внедрению пигментных композиций на основе выпускаемых отечественными производителями препаратов, проводятся сотрудниками кафедры ХТВМ ИГХТУ (г. Иваново). Исследователями кафедры проанализирован широкий спектр препаратов (в том числе и ПУ природы), которые с успехом можно применять в композициях для пигментной печати в качестве эффективных связующих реагентов.

Известно, что ПУ используют также в качестве дополнительных полимерных добавок. В системы улучшенного качества их вводят для повышения прочности покрытий, блеска, устойчивости к атмосферным условиям [55]. Согласно вышеизложенному, авторам исследования [24] представлялось интересным выявить влияние введения специальных добавок, как ПУД, так и препаратов нового поколения, представляющие собой смесь ПУД с акриловыми и стиролакриловыми – гибридных полиакрилатуретановых дисперсий [57] на гриф отпечатков и показатели устойчивости окраски к трению.

Согласно полученным данным ясно, что добавление ПУД приводит к увеличению прочности окраски напечатанной ткани вследствие того, что участки цепи в ПУ, обеспечивающие полимеру прочность, состоят из фрагментов изоцианатов, которые образуя связи с текстильным материалом, прочно удерживают на нем пигмент, а чередующиеся с изоцианатами фрагменты сложных эфиров, сообщают плёнке эластичность, а ткани мягкость. Интенсивность окрасок наиболее высокая при использовании ПУД и гибридных смесей [24].

Синтез гибридных полиакрилатуретановых дисперсий, по мнению исследователей [57], в сравнении с физическими смесями позволяют получать материалы с более высоким уровнем свойств (улучшение истираемости, прочности, эластичности, стойкости к действию химикатов, пигментонаполняемости и др.), что связано с лучшей совместимостью полимеров, благодаря образованию взаимопроникающих сеток на молекулярном уровне. А

при дополнительном введении специальных марок полиизоцианатов [58] можно изменить такие свойства покрытий, как водо-, грязе-, маслостойкость и др. Такого типа препараты, как показано авторами [56, 59], с успехом могут быть использованы в пигментном колорировании текстильных материалов. Многокомпонентный химический состав дисперсий предопределяет и универсальность применения таких полимеров в технологиях отделки текстильных материалов и возможность получения материалов с улучшенными специальными свойствами [24].

Изучение термопластических свойств пленок, отлитых с использованием препаратов на основе отечественных связующих и загустителей акриловой и ПУ природы, позволило определить наиболее эффективные из них. В их числе ПУ полимер – Аквапол, эмульсии серии С-104 производства ООО «НПП «Макромер» и др. Отработаны оптимальные рецептуры печатных композиций из указанных выше препаратов, позволяющие эффективно и качественно зафиксировать текстильные пигменты на целлюлозосодержащих текстильных материалах [10].

Таким образом, ясно, что существует разнообразный ассортимент связующих для пигментной печати, которые за счет своих многофункциональных свойств позволяют варьировать возможности печатных красок, но в большинстве случаев каждое из них имеет ряд недостатков. Поэтому остается актуальным расширять ассортимент данных ТВВ, особенно осуществляя эту необходимую производственную задачу на отечественных предприятиях.

1.2.2.2 Особенности применения полиуретанов и других полимеров в качестве загустителей в пигментной печати

Как известно, для создания красочного рисунка на ткани при существующей технологии необходимо поместить краситель в вязкую систему, которая способна обеспечить переход его из углубленной гравюры или сетки шаблона на ткань. Вязкой системой является загустка. Загустки – это многокомпонентные высокоструктурированные дисперсные системы или растворы полимеров,

способные к неограниченному смешиванию с растворами или дисперсиями красителей и ТВВ с образованием устойчивых консистентных систем – печатных красок [60].

Загущающие материалы играют вспомогательную роль в текстильном производстве, тем не менее, их стоимость и качество ощутимо влияют на экономические показатели отдельного производства. Так, стоимость загустки в зависимости от вида загустителя может составлять от 10 до 42% от общей стоимости материальных затрат при печати текстильных материалов, а улучшение ее технологических свойств создает предпосылки для удешевления печати за счет повышения степени полезного использования красителя [61].

Выбор загустителя для пигментной печати, относящейся к наиболее универсальным и экологически безопасным процессам формирования рисунков на текстиле, особенно важен с учётом отсутствия операции промывки напечатанного материала, так как на нем остаётся всё то, что входило в состав печатной краски. Это в первую очередь загустители, связующие вещества и смягчители. Эти компоненты не должны ухудшать технические показатели ткани [62].

При этом рисунок должен иметь чёткий контур, насыщенный цвет, высокую устойчивость окраски, а напечатанная ткань – минимальные значения жёсткости [63].

Известен достаточно разнообразный ассортимент загущающих систем различного происхождения и строения.

Эмульсионные загустки, получаемые с использованием органических растворителей в настоящее время уже менее востребованы, по причине их вредности для экологии, не смотря на то, что с помощью них достигается высокая интенсивность окрасок, и удовлетворительная устойчивость отпечатков к мокрым обработкам и трению [24].

Новым экологически безвредным отечественным загустителем для пигментной печати является хитозан. С его использованием можно получать яркие окраски, при снижении температуры фиксации до 100-120°C [45]. Помимо

этого он обладает пленкообразующими связующими свойствами. Есть некоторый недостаток при использовании данного полимера, что является закономерностью для пигментной печати – это низкая устойчивость отпечатков к сухому трению.

Широко применение производных целлюлозы в качестве загустителей. Качество печати обеспечивается их хорошими реологическими свойствами, седиментационной устойчивостью [64]. Недостатком их применения является повышенное содержание сухого вещества в загустке. Так, использование метилцеллюлозы (МЦ) в качестве загустки требует повышенного содержания пигмента в краске, т.к. не позволяет получать достаточно насыщенные цвета при использовании общепринятых экономичных концентраций пигмента. К тому же МЦ является дефицитным и дорогостоящим сырьем [65].

Авторами патента [65] предлагается краска для печати тканей с заменой МЦ на загустку на основе крахмала, обработанного составом, содержащим дикарбоновую кислоту с числом метиленовых групп от 0 до 4, борную кислоту и сульфат или хлорид металла, выбранного из группы, включающей марганец, магний, цинк, железо (II). Предложенная печатная краска позволяет упростить технологию ее получения за счет снижения содержания пигмента, связующего компонента и использования более дешевой крахмальной загустки по сравнению с известной загусткой на основе МЦ без снижения качества печати [65].

На протяжении всей истории развития текстильного производства крахмал и его производные играли лидирующую роль в качестве основы загущающих композиций [66]. В настоящее время его используют все реже, несмотря на относительную дешевизну и доступность. Загустки на его основе не устойчивы при хранении, так как молекулы амилозы со временем ассоциируются друг с другом, образуя псевдокристаллическую решётку, в результате чего происходит так называемая ретроградация крахмала и отделение воды - синерезис [67]. В модифицированном крахмале этот процесс протекает с наименьшей скоростью [68].

Поэтому появились рецептуры с применением смесей карбоксиметилкрахмала и карбоксиметилцеллюлозы (КМК и КМЦ) для печати

текстильных изделий. Материалы, напечатанные такой композицией имеют яркие, четкие контуры рисунка, наряду с хорошими показателями устойчивости к физико-химическим воздействиям [11].

Весьма актуальной задачей остается разработка составов и рецептур эффективных композиций на основе местного полимерного сырья, как природного, так и синтетического происхождения, пригодного в качестве загустки и в процессе отделки хлопчатобумажных тканей [64].

Ихтияровой Г.А. предложен синтез новых смешанных загустителей, состоящих из полиакриламида, гидролизованного полиакрилонитрила, гидролизованной акриловой эмульсии с КМК, минеральной глиной бетонит взамен импортируемых загущаемых препаратов. Помимо улучшения реологических свойств КМК, смешанные загустители проявляют выраженную антимикробную активность по отношению к различным видам микроорганизмов и их можно использовать даже на вторые сутки для печатания хлопчатобумажных тканей [69].

Таким образом, введение синтетических полимеров в состав композиций в качестве загустителя приводит к улучшению эксплуатационных и колористических характеристик напечатанных тканей. Закрепление композиции, в частности синтетических полиакрилатов и других ингредиентов печатной краски, происходит за счет образования сетчатой структуры печатной композиции на волокне [25].

В лаборатории ИХР РАН (г. Иваново) разработаны новые модификаторы крахмальных разбавителей серии "Пигментол", которые в отличие от препаратов серии "Фиксатор", разработанных в лаборатории ранее и уже применяемых сейчас для много-вальных машин, предназначены для получения крахмально-синтетических пигментных композиций, пригодных для печатания на шаблонных печатных машинах. Химическая модификация крахмальной загустки обеспечивает ее хорошую совместимость с синтетическими препаратами акрилового ряда и придает требуемые реологические свойства получаемой на ее основе крахмально-синтетической пигментной закрепляющей композиции. Она

обеспечивает хорошие, устойчивые во времени реологические свойства композиции на стадии печатания, а на стадии термообработки напечатанной ткани играет роль бесформальдегидного сшивающего агента крахмала. Замена чисто синтетических пигментных композиций на крахмально-синтетические, модифицированные препаратом "Пигментол", позволила снизить материальные затраты при печатании в среднем на 1,5-2 тыс. руб. на каждую тонну печатной краски без ухудшения качества готовой продукции [5].

Широко зарекомендовали себя загустители – альгинаты. Получают их из коричневых водорослей, основной продукт переработки полиуроновая альгиновая кислота. Чаще всего применяют щелочные и магниевые соли альгиновой кислоты. Загуститель обладает хорошей кроющей способностью, легко удаляется при промывки с ткани. В качестве загустителя также применяются модифицированный альгинат натрия. Альгиновая кислота, обработанная солями кальция, выпускается для текстильной промышленности под названием «Манутекс» [70].

Применение синтетических линейных и редкосшитых загустителей, обладающих повышенной загущающей способностью, даёт возможность не только сократить расход природных загустителей, но в ряде случаев повысить качество печати. Так, например, резкое снижение вязкости краски в момент печатания, часто наблюдаемое при использовании в качестве загустителей редкосшитых полимеров, обеспечивает при малом расходе загустителя получение высокого качества при печатании мелких рисунков, чего невозможно достигнуть с помощью обычных загустителей [71].

Известно, что широкое промышленное применение нашла технология безбензинового способа пигментной печати, предложенная фирмой BASF. Она основана на использовании синтетических продуктов: загустителя Лутексаль, смягчителя Лупримол и биндера Гелизарин акриловой природы [45].

Поскольку полиакриловая кислота является слабой кислотой, в воде она почти не диссоциирована. Ее молекулярные цепочки представляют агломерат с очень низкой способностью к набуханию и, как следствие этого, имеют очень

низкий загущающий эффект. В связи с этим широко применяются за рубежом карбоксилированные полиакрилаты, представляющие собой сополимеры метакрилата с метакриловой (этакриловой кислотой), производными итаконовой кислоты, стиролом. Гидрофобные сегменты макромолекулы обеспечивают ассоциативное взаимодействие их друг с другом, которое в свою очередь обеспечивает высокую стабильность вязкости системы, отличные реологические свойства, розлив и стойкость к разбрызгиванию [11, 72].

Также большую популярность в пигментной печати приобретают полиакриламид и продукты омыления полиакриламида [73]. Однако последние при печати плохо переходят на ткань, что ведет к браку напечатанной ткани. Загустители на основе полиакрилонитрила создают 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 печатания [74].

Аммониевые соли полиакриловой кислоты и ее сополимеры обеспечивают получение печатных красок с заданными печатно-техническими свойствами, что необходимо на стадии нанесения печатной краски на ткань. На стадии сушки и особенно термофиксации пигмента соли полиакриловых кислот разлагаются, и образующиеся при этом свободные поликислоты, не обладающие растворимостью в воде, повышают устойчивость отпечатков к мокрым обработкам. Более того, свободные поликислоты выполняют функции катализатора при фиксировании пигмента на ткани с помощью связующего вещества [75].

Загустители описанной природы имеют высокую загущающую способность, что обуславливает малое содержание их в загустке. Концентрация загустителей в ряде композиций не превышает 1,5-2,0 % (композиции фирм СНТ, Клариянт, Минерва, ЗВ Сигма, Сиба), что характеризует их как более эффективные [10]. Загустки на основе полимеров и сополимеров акриловой, метакриловой и итаконовой кислот обладают тиксотропными свойствами, обнаруживая падение

вязкости с ростом напряжения сдвига [76], а их кривые течения имеют псевдопластический характер и зависят от концентрации загустителя, молекулярной массы и гибкости макромолекул [77].

Основным недостатком используемых акрилатных загустителей является их малая устойчивость к электролитам, под действием которых изменяется конформация макромолекул акрилатов и, как следствие, падает вязкость их растворов [43]. Хотя в последнее время начали выпускать акрилатные реологические модификаторы, довольно устойчивые к последним [11]. Для этого также необходимо применять продукты с оптимальной степенью сшивки, пользоваться буферными смесями, а в качестве загустителей употреблять смеси редкосшитых полимеров с их линейными аналогами, малочувствительными к действию электролитов [23].

Сополимеры акриловых мономеров со стиролом не сообщают окраскам достаточной устойчивости к мокрым обработкам, но обеспечивают высокую устойчивость окрасок к сухому и мокрому трению и могут использоваться при печати, например декоративных тканей [76].

Авторами [77] проведено сравнительное изучение реологических свойств загустителей на основе акриловых сополимеров и полисахаридов. Установлено, что пигментные печатные составы на основе природного загустителя на основе G8 более стабильны по сравнению с композициями на основе акриловых сополимеров и позволяют получить в процессе фотофильмпечати рисунки с высокой чёткостью контуров [78].

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 [79].

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 [79].

ПУ полимеры уже хорошо зарекомендовали себя в лакокрасочной промышленности. В патенте [80] описывается водно-дисперсионный лакокрасочный состав, включающий акрилатсодержащую дисперсию, пигменты, загуститель – ПУ и целлюлозный и/или акриловый и другие ТВВ. В качестве ПУ загустителя применяют водорастворимые полимеры на основе модифицированных ПУ, например Акрисол RM 1020 и Акрисол RM-8 фирмы Rohm and Haas, гидрофобно-модифицированную ПУ смолу марки Лапрол ДЗ (Россия) и другие. Технический результат патента - повышение адгезии к алюминию, водостойкости, ускорение высыхания в естественных условиях.

Поскольку работы в области исследования новых ПУ загустителей немногочисленны [41, 81, 82], а сведения об их применении в текстильной печати практически отсутствуют, Глуховой А.Г. с сотрудниками представлялось интересным провести исследования влияния загустителей уретанового типа на качество печатания пигментами.

В работе [79] сделаны следующие выводы:

1. На реологическое поведение загусток, приготовленных из уретановых загустителей, влияние оказывают растворители, используемые для растворения твёрдой основы полимера загустителя;
2. Более качественную печать обеспечивают загустители, приготовленные с применением пропиленгликоля, которые характеризуются более высокой вязкостью;
3. Использованные две системы растворителей (1-ая включала этиленгликоль, 2 – ая - пропиленгликоль) не являются оптимальными для полимера – загустителя. Оптимальный состав смеси растворителей может быть установлен путем изменения полярности системы и поляризуемости с учётом степени ее экологической безопасности [79].

Интерес для пигментной печати уретановые загустители представляют также в связи с очень высокой загущающей способностью, что обеспечивает

низкое содержание твердого вещества загустителя в пленке связующего и исключает изменение грифа текстильного материала после печати [62]. Необходимую для печатных красок вязкость – 70-80 дПа·с образуют системы с содержанием 2-3 % твердой вещества [41].

Широкие изучение ПУ загустителя проведены Мищенко А.В. В работе [41] исследованы полиэтоксилаты, модифицированные изоцианатами в качестве загустителей пигментных печатных красок на основе ПУ иономеров и их влияние на когезию плёнок связующего и взаимодействие адгезива с субстратом. Исследуемый в работе загуститель Лапрол ДЗ синтезирован на основе лапрола 3502-2-100 и 2,4 – ТДИ (МП «Макромер»). Исследования показали, что водные растворы Лапрола ДЗ обладают аномально-вязкими и поверхностно-активными свойствами. Теоретически обоснованы некоторые специфические особенности их реологического поведения.

Изучаемая система в разных режимах деформирования характеризуются различным механизмом поведения, при низких скоростях сдвига водная система Лапрола ДЗ обнаруживает невысокую степень разрушения, при этом выход на режим установившегося течения при постоянной скорости сдвига сопровождается перенапряжением системы, а предел прочности загустки превышает предел прочности большинства распространенных загустителей. Все перечисленные особенности по словам автора [41] связаны с наличием прочной связи между жесткими сегментами уретанового полимера и его высокоэластичными свойствами. Автор с помощью специальных наполнителей провел структурную модификацию, в результате чего изменил характер реологического поведения уретановой загустки, что позволило повысить показатели качества печати.

Загуститель на основе ПУ в сравнении с другими типами загустителей, в частности, с эмульсионной загусткой, обеспечивает более высокую прочность окраски, хорошую интенсивность, сохраняет гриф напечатанной ткани.

Применение ПУ загустителей позволило в значительной степени улучшить реологические свойства водно-дисперсионных систем. Определено [11], что

высокая эффективность уретановых загустителей типа Rheolate фирмы “NL Chemicals” (США) связана с набуханием, растворением и загущением краски по мере нейтрализации. Поэтому для регулирования рН краски необходимо вводить основание [11].

Как было сказано выше, для приготовления синтетических загусток требуется небольшое количество загустителя, чтобы получить приемлемую вязкость печатной краски. С другой стороны, действие синтетических загустителей зависит в значительной степени от значений рН, они чувствительны к электролитам. Из-за этого необходимое количество применяемого синтетического загустителя всегда зависит от качества используемой воды, красителей и связующих. Этим же объясняется то, что для получения той же величины вязкости печатной пасты на различных предприятиях используются разные количества загустителя в пигментных печатных рецептурах [83].

Загустители на основе природных полимеров имеют существенные недостатки, связанные с высокой концентрацией сухого вещества, низкой степенью полезного использования, трудностью удаления из сточных вод и достаточно высокой стоимостью [63].

Поэтому в настоящее время внимание исследователей сконцентрировано на смесях синтетических и природных полимеров, практическая значимость которых очевидна в связи с созданием многокомпонентных жидкофазных композиций с улучшенным комплексом физико-механических свойств.

К примеру, при сравнении синтетической загустки Alcoprint PTF и традиционно применяемой загусткой типа керосина установлено, что синтетическая загустка увеличивает жесткость напечатанного рисунка однако обеспечивает стойкость к стирке и сухому мокрому трению. Поэтому авторы рекомендуют использовать смесь синтетических и традиционных загусток для печатания [84].

В статье [11] для загущения систем предлагается использование синергических смесей ПУ и эмульсионных полимеров, например полиэфиров. В частности, загуститель Collacral PU 85 фирмы BASF (Германия), представляющий

собой 25%-ный раствор ПУ и бутилдигликоля, имеет хороший розлив, а также легкость нанесения. Загустители Berchigel фирмы “Borchers” (Германия) характеризуются высокой адгезией и отсутствием потеков при нанесении на вертикальные поверхности, а также могут обеспечивать стойкость глянца и высокую эффективность нанесения.

Загуститель для пигментных систем наряду с традиционными требованиями, предъявляемыми к загущающим веществам, должен обладать совместимостью с полимером связующего.

К примеру, загустители на основе акриловой и метакриловой кислоты рекомендуются главным образом при пигментной печати составами на основе акриловых связующих [79].

Так, попытка использования гликазина в качестве сшивающего агента при использовании акрилового загустителя не дала положительных результатов, так как введение его в состав, содержащий акриловые препараты, значительно снизило агрегативную устойчивость печатной краски. А это негативно сказывается на прочностных характеристиках узорчатых расцветок текстильных материалов. При применении же метамина 6У и карбамола достигаются высокие технические результаты пигментной печати [85].

Другие типы связующих для обеспечения качественной печати требуют соответствующих загустителей. В работе [41] это требование определило поиск загустителей среди полимеров уретановой природы.

Поскольку одинаковая химическая природа связующего и загустки обеспечивает более качественную печать, загустители уретанового типа представляют интерес для пигментных печатных систем на основе связующих уретанового типа [79]. Данное условие считают необходимым авторы [86] для обеспечения максимально возможной совместимости высокомолекулярных компонентов в сформированной полимерной плёнке, поскольку смеси мало совместимых с термодинамической точки зрения полимеров формируют недостаточно прозрачные и даже мутные плёнки, которые пригодны лишь для получения матовых эффектов на тканях.

В связи с вышесказанным для пигментного способа печати в качестве загущающих компонентов целесообразно использовать полифункциональные синтетические полимеры, которые позволяют получать высокое качество узорчатой расцветки при сохранении мягкости напечатанного материала, а в ряде случаев – оригинальные эффекты художественно-колористического оформления [87].

Таким образом, основная тенденция развития производства и применения загустителей состоит в значительном расширении их ассортимента. Увеличение ассортимента происходит как за счет синтеза новых полимеров, так и за счет разработки новых эффективных многокомпонентных загущающих систем, а также за счет интенсивных механических воздействий для модификации существующих загустителей [11].

1.2.3 Другие виды отделки текстильных материалов с использованием полиуретанов

Эффективная заключительная отделка текстильных материалов базируется на успехах полимерной химии, поскольку эта технология использует готовые полимерные материалы (водные дисперсии), синтез полимера непосредственно на волокне (поликонденсация, полимеризация) и др.

Тенденцией заключительной отделки текстильных материалов является обеспечение перманентности потребительского эффекта (устойчивости к многократным стиркам), что достигается, как правило, образованием прочной химической связи между аппретом и волокном. К сожалению, большинство препаратов-аппретов являются формальдегидсодержащими производными мочевины и склонны в условиях хранения и эксплуатации текстильных материалов выделять вредный для здоровья человека формальдегид.

На текстильном рынке появились аппретирующие препараты с малым содержанием формальдегида или не содержащие его. Препараты такого типа дороже, но для определенного ассортимента (детского, нательного белья, тканей

для интерьера и др.) применение их оговаривается заказчиком, что совершенно оправданно [6].

В литературе известны факты совмещения пигментного печатания и заключительной отделки, в частности, несминаемой [88]. Обычно такую технологию используют при получении грунтовых рисунков, покрывающих большую часть площади ткани. Такое применение получили и ПУД. В патенте [89] указан технический результат придания формоустойчивой отделки деталям швейных изделий, который достигается тем, что в состав для обработки текстильного материала включён пленкообразующий препарат в виде ПУД анионного типа Аквапол-10, ПУ загуститель Лапрол ДЗ и вода.

Технический результат достигается за счет того, что композиция повышает устойчивость фиксации формы обработанных деталей и сохраняет ее в процессе эксплуатации за счет образования прочных связей между макромолекулами волокон. Кроме того, композиция незначительно повышает жесткость обработанных деталей, не снижает воздухопроницаемости материала, устойчива к действию стирок и химической чистке в перхлорэтилене, трихлорэтилене, уайтспирите, может быть использована для обработки материалов различного волокнистого состава (целлюлозо-, шерстьсодержащих материалов) [89].

Цель работы [90] заключается в научном обосновании выбора полимеров отечественного производства, способных эффективно модифицировать целлюлозосодержащие и полиамидные волокнистые материалы для придания им улучшенных потребительских и эксплуатационных свойств, а конкретно, создание на их основе рациональных технологий заключительной отделки текстильных материалов. К исследуемым в работе препаратам относятся в том числе и ПУ: Акваполы 11, 12, 21. Показано, что все они способствуют увеличению угла раскрытия складки по сравнению с необработанной тканью, при этом обеспечивая мягкий гриф. Также, данные работы [90] свидетельствуют о том, что многие из отечественных ПУ полимеров уже при индивидуальном их использовании положительно изменяют усадочные свойства тканей. Анализ оптических свойств пленок показал, что на стадии аппретирования полимерные препараты не будут

оказывать негативного влияния на колористические свойства тканей, так как даже при высокотемпературных фиксациях они обладают высокой прозрачностью. Помимо этого Захарченко А.С. разработана и внедрена в производство технология придания полиамидным нитям стабильности линейных размеров за счет применения ПУ препарата Аквапол 12.

В работе [91] проведена оценка эффективности использования отечественных полимеров-модификаторов как носителей колористических и дополнительных функциональных свойств текстильным материалам из смеси хлопка и полиэфира, предназначенным для пошива рабочей и корпоративной одежды, так как данные материалы должны отвечать сложному комплексу требований защитного, гигиенического и эксплуатационного характера [92]. Модифицированы различные виды тканей плёнкообразующими полимерами, которые в настоящее время широко используются в лакокрасочной отрасли, это в основном отечественные акриловые и ПУ полимеры. Для сравнения в эксперименте применялись некоторые импортные препараты, используемые при заключительной отделке. Качество оценивали по показателям интенсивности окрасок.

Анализ интенсивности окрасок, а также спектральных данных показал закономерность усиления цвета при использовании как акриловых, так и ПУ полимеров: Рузин-14-и (акриловый), Аквапол 11 и Аквапол 21 (ПУ). Также, со снижением дисперсности полимеров-модификаторов интенсивность увеличивалась.

Основываясь на результатах, полученных на первом этапе исследований, авторами предложен новый способ колорирования текстильных материалов путём их ламинирования составом, включающим плёнкообразующий полимер и пигмент. Эксперимент заключался в ракельном нанесении на отбеленный текстильный материал композиции, включающей пигмент и плёнкообразующий полимер. При воспроизведении данного метода использовали полимеры-модификаторы, хорошо зарекомендовавшие себя, как усиливающие цвет пигментированной ткани. Это Рузин-14и, Акваполы 10, 11, 21, Ларус 33 [91].

В последнее время на рынке химической промышленности все интенсивнее стали использовать отечественные ПУ полимеры для пигментного крашения, позволяющие получить тонкие, прозрачные, мягкие и прочные плёночные покрытия на текстильных материалах. Авторы [93] оценили качество тканей, окрашенных пигментными красителями, критериями оценки которого послужили показатели: интенсивность окрасок, прочность к стиркам, трению, ровнота и гриф ткани.

Результаты свидетельствуют о том, что ПУ полимер Аквапол 10, выбранный для исследования, представляющий собой акрило-ПУ водную дисперсию анионного типа [94], эффективно усиливает цвет окраски, однако наблюдается некоторое снижение прочности окрасок к сухому трению, очевидно связанное с чрезвычайно высокой мягкостью и эластичностью ПУ полимера, деликатно разбавляющего более жёсткую структуру, образованную акриловым полимером.

1.2.4 Другие области применения полиуретанов

ПУ - перспективные полимеры, относящиеся к группе среднетоннажных. Среди них ведущее положение (80-90% от всех видов ПУ материалов) занимают пенополиуретаны (ППУ), используемые в строительстве, мебельной промышленности, автомобиле- и судостроении и в других отраслях. Другие ПУ применяют в качестве заливочных и уплотнительных масс, клеев, искусственной кожи и покрытий [95].

ПУ материалы являются широко распространенными полимерами в народном хозяйстве. ПУ эластомеры характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью [96].

При этом существует недостаток ПУ материалов – это их низкая устойчивость к воздействию термической деструкции. Актуальной задачей

является повышение устойчивости ПУ к воздействию высоких температур и открытого пламени.

В связи с этим исследователи ведут активные работы в области получения модифицированных ПУ материалов, которые будут иметь повышенную термическую устойчивость.

В патенте [97] описаны способы получения термопластичных полиуретанов (ТПУ). ПУ термоэластопласт, полученный согласно предлагаемому способу, может использоваться в качестве термопластичного связующего для изготовления наполненных полимерных композитов, перерабатываемых при температурах ниже 120°C.

Для получения покрытий из ПУ применяют термопластичные и термореактивные порошковые составы. Пленкообразователем в первых составах служат ПУ, представляющие собой продукты взаимодействия полиизоцианатов (гексаметилендиизоцианат, триизоцианатбутират) с гликолями (1,4-бутандиол, гександиол, неопентилгликоль и др.) [98].

Примером такого полимера может служить полиуретан ПУ-1 – литьевой материал, выпускаемый отечественной промышленностью в виде порошка белого цвета. Полимер плавится при 176°C и дает относительно низковязкие расплавы.

Покрытия из ПУ-1 имеют высокую адгезию, низкое (1%) влагопоглощение, устойчивы к вибрации и истиранию, хорошо защищают металлы от коррозии, но не получили, однако, широкого применения из-за обратимости и токсичности продуктов термического разложения полимера.

Значительно большее распространение нашли так называемые двухкомпонентные составы термореактивного типа, изготавливаемые на основе гидроксилсодержащих пленкообразователей и блокированных изоцианатов. ПУ покрытия характеризуются устойчивым блеском, обладают водо- и атмосферостойкостью, стойкостью к жидкому топливу, минеральным маслам, растворителям. Они применяются для защиты изделий, подвергающихся кавитации, трению и абразивному износу, некоторых видов химического оборудования и емкостей для хранения жидких и газообразных химических

веществ. Покрытия пригодны также в качестве грунтовочных при нанесении других порошковых красок (эпоксидных, полиакрилатных, полиэтиленовых, поливинилхлоридных, полиамидных). Порошковые лаки широко используют для нанесения поверх слоев жидких красок, в частности при изготовлении рефлексных покрытий [98].

Известно изобретение [99] относящееся к двухкомпонентной композиции ПУ покрытия, содержащей отверждающий агент в виде смеси ароматического и алифатического изоцианатов и смесь акрилового полиола и полиэфирполиола на основе сложного эфира. Настоящая композиция покрытия может обеспечить получение улучшенной межслоевой адгезии без проведения механической пескоструйной обработки или смывания растворителем расположенного ниже слоя покрытия, подвергшегося старению перед проведением повторной чистовой отделки слоем нового покрытия, в частности, слоем ПУ покровного покрытия.

Настоящие композиции являются двухкомпонентными. Два компонента ПУ покрытия хранят отдельно друг от друга вплоть до момента, непосредственно предшествующего нанесению. После нанесения изоцианатный компонент и полиольный компонент при комнатной температуре вступают в реакцию с образованием отвержденного покрытия. Ароматические изоцианаты в настоящих композициях покрытий могут вступать в реакцию с мочевиновыми и/или уретановыми группами на поверхности подвергшегося старению ПУ покровного покрытия с образованием прочной и долговечной химической связи с поверхностью, подвергшейся старению [99].

Благодаря комплексу полезных свойств широкое применение в промышленности находят уретановые полимеры. Они обладают высокой износо-, кислото- и маслбензостойкостью, диэлектрическими свойствами. Часто используются в клеевых композициях, в производстве конструкционных материалов, композициях специального назначения [100].

Как конструкционные материалы ПУ нашли применение в различных отраслях промышленности, таких как нефтегазодобывающая (уплотнительные прокладки, вкладыши, гидроманжеты), горнодобывающая (футеровка

рудоспусков, гидроциклонов, флотационных установок, текстильная (покрытие валков), машиностроение (подшипники скольжения, втулки, ролики, манжеты, ремни), металлообработка (штампы-матрицы) и т.д. [101, 102].

ПУ значительно долговечнее и прочнее аналогов из резины, ПУ покрытия выдерживают статическую и динамическую нагрузку. Ролики, колеса и валы, покрытые ПУ, выдерживают давление на порядок большее, чем покрытые резиной. Плиты и листы из ПУ в текстильной промышленности успешно заменяют резиновые техпластины, стальные и пластиковые листы и являются лидером в решении проблем интенсивного абразивного износа, ударных нагрузок, налипания материала [95].

В патенте [103] описывается полимерная композиция, содержащая хлорвиниловый полимера, ПУ и/или полиуретанмочевину, пластификатор, стабилизатор, смазку и наполнитель. ПУ и/или полиуретанмочевину в мелкодисперсной форме с содержанием свободных изоцианатных групп 0,8-6,0% получают диспергированием в водной среде блочного олигомера, синтезируемого на основе олигодиола, диизоцианата и низкомолекулярного удлинителя цепи с активными атомами водорода. Изобретение относится к полимерным композициям, которые могут быть использованы для получения пленочных материалов, искусственной кожи, клеев, связующих, покрытий, конструкционных материалов, изделий медицинского назначения, позволяет получить материалы, обладающие более высокими прочностными характеристиками вследствие улучшения совместимости полимеров.

Таким образом, можно сделать заключение, что ПУ находят наиболее широкое применение в различных областях промышленности за счет специфической структуры и поведения, а также многофункциональных свойств, присущих только этому классу полимеров.

Глава 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Характеристика объектов исследования и текстильно-вспомогательных веществ

В работе использована расшлихтованная, отбеленная и неаппретированная хлопчатобумажная бязь, выпускаемая на ООО «Ярцевсий ХБК» (г. Ярцево) артикула 262, а также отбеленный трикотаж из натурального целлюлозного волокна и смесовая хлопокополиэфирная ткань.

Таблица 1 – Технические характеристики текстильного материала:

| Ткань | Ширина, см | Поверхностная плотность, г/м ² | Линейная плотность, текс (номер) | | Число нитей на 10 см | |
|---------|---------------|---|--|--------------|-------------------------|-------|
| | | | основа | уток | основа | уток |
| ХБ бязь | 150 | 142-7 | 29 (34,5) | 29 (34,5) | 254±5 | 246±6 |

Объектами исследования служили водные дисперсии термопластичных ПУ марки Аквапол 11, 12, 15, 21, 23 синтезированные на ООО «Научно-производственном предприятии «Макромер»» г. Владимир (табл. 2).

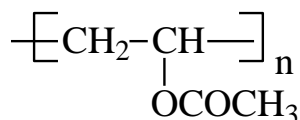
Таблица 2 – Физико-химические свойства водных ПУД марки «Аквапол» отечественного производства

| Аквапол | 11 | 12 | 15 | 21 | 23 |
|----------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------|-----------------|
| Внешний вид | Молочно-белая | Матово-белая | Матово-белая | Молочно-белая | Молочно-белая |
| Тип изоцианата | ароматический | алифатический | алифатический | алифатический | ароматический |
| ТУ | ТУ 2251-372-10488057-2004 | ТУ 2251-061-10488057-2011 | Опытный продукт | ТУ 2251-379-10488057-2007 | Опытный продукт |

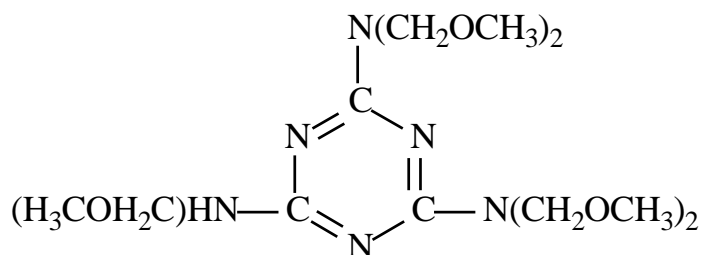
Таблица 3 – Характеристика используемых связующих веществ и дополнительных сшивающих агентов

| Наименование препарата | Описание и применение |
|---|---|
| Tubicoat PUS и Tubicoat RU 80 (ф. СНТ Bezema) | ПУ полимеры, для отделки текстильных изделий |
| Politex PU/38 (ф. CePolTex) | Водная дисперсия алифатического ПУ; для заключительной отделки; pH=7-9 |
| Helizarin binder ET 95 (ф. BASF) | Водная дисперсия сополимера на базе эфира акриловой кислоты; для отделки текстильных изделий; pH=6,5-7 |
| Cassurit FF (ф. Clariant) | Бесформальдегидный сшивающий агент для улучшения эффективности ПУ; pH=5 |
| Фиксирер WB (марки «Принтофикс» ф. Clariant) | Малоформальдегиновый сшивающий агент, N-метилольный термореактивный предконденсат; pH=7,5-8 |
| ПВА* | Поливинилацетатная эмульсия, для отделки текстильных материалов; pH=4,5-6; ГОСТ 18992 – 80 |
| Метазин** | Смесь метиловых эфиров N-оксиметильных производных меламина (пента- и гексаметилолмеламинов), сшивающий агент; ГОСТ 9255-76 |
| Карбамол ГЛ*** | Препарат на основе метилолированного производного гидроксиэтиленмочевины, сшивающий агент; pH=5,0-6,5; ТУ 6-14-349-78 |

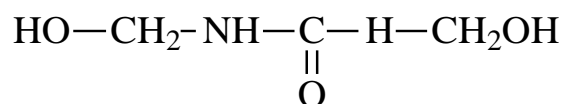
Формулы связующих веществ:



*ПВА



**Метазин



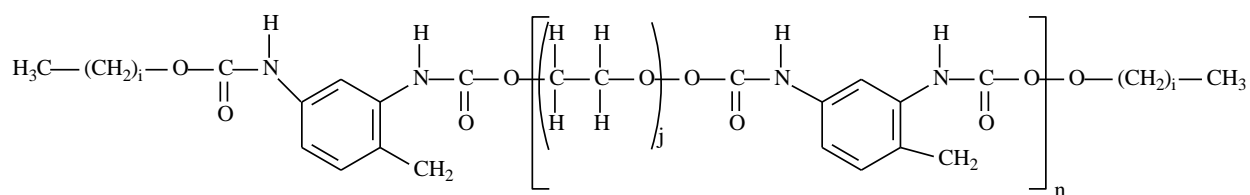
***Карбамол

Таблица 4 – Характеристика используемых загустителей

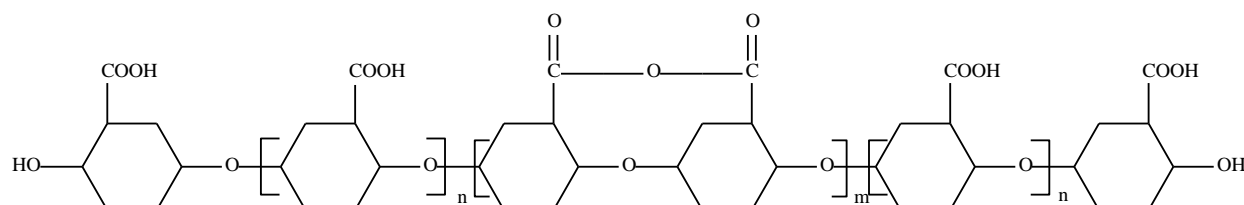
| Наименование загустителя | Описание |
|---------------------------|--|
| Rheovis PU (ф. BASF) | Раствор диуретана в воде/бутилдигликоле; pH=8,5-10,5; $\eta=2000-6000$ мПа·с; $m_{\text{сух.в-ва}} = 24-28\%$ |
| Lutexal HEF (ф. BASF) | Акриловый полимер; pH=5-6 |
| Thickener N (ф. CePolTex) | Акриловый сополимер в обратной эмульсии; pH= 7,5-9; $\eta=1000-3000$ мПа·с |
| Лапрол ДЗ* (ф. Макромер) | Ассоциативный уретановый загуститель; pH=3,5-5,5; $\eta=150-600$ мПа·с; $m_{\text{сух.в-ва}} = 25-30\%$ |
| Манутекс RS** | Альгиновая кислота, модифицированная солями кальция; pH≈6; ГОСТ 4006-97 |
| Хитозан*** (ф.Сонат) | Природный полисахарид, продукт деацетилирования хитина – вещества, из которого состоит оболочка крабов. Содержание влаги - 4,9%, Содержание золы - 0,52%, pH≈6, $M_m=7,7 \cdot 10^5$ |

Формулы загустителей:

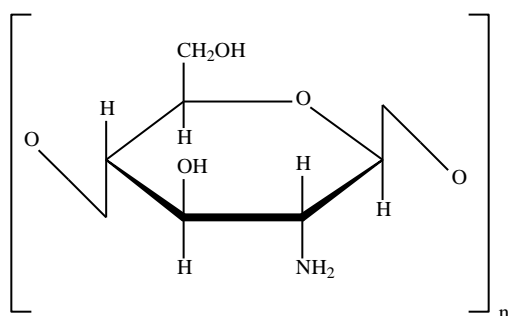
*Лапрол ДЗ



**Манутекс RS

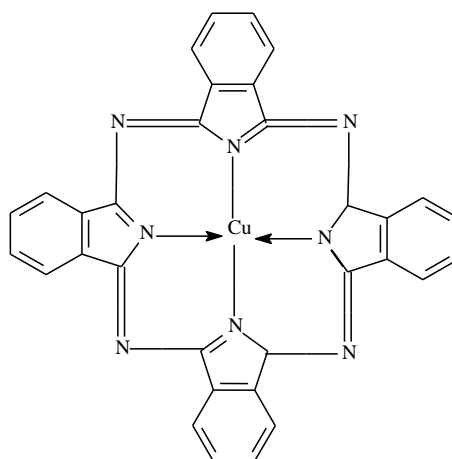


***Хитозан



Пигменты:

1. Minerprint Royal Blue R h/c (ф. Minevra, Италия)
2. Olive Green Texprint TCM (ф. Eurotext, Испания)
3. Red Textprint TI.6N (ф. Eurotext, Испания)
4. Пигмент голубой фталоцианиновый ТП (ТУ 6-38-05 800142-288-98)



5. Пигмент алый (ГОСТ 8567-73)

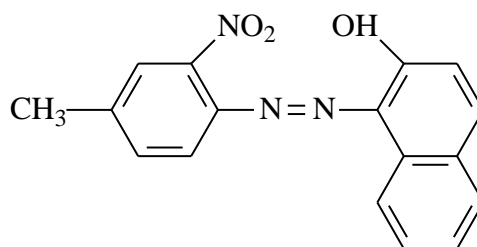


Таблица 5 – Химические реагенты и другие текстильно-вспомогательные вещества, используемые в работе

| Вещество | Описание, формула | ГОСТ |
|--|---|-----------|
| Вайхмахер НР (марки «Принтофикс» ф. Clariant) | Водная эмульсия полимерного мягчителя на полиэтиленовой основе и силиконового масла; рН=7,5-8 | - |
| Выравниватель А | КПАВ, смесь метилбензолсульфатов диэтиламинометильных производных продуктов обработки моно- и диалкилфенолов окисью этилена | 9600-78 |
| Карбонат натрия | Na_2CO_3 | 5100 – 73 |
| Вода дистиллированная | H_2O | 6709 – 72 |
| Мыло олеиновое | $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COONa}$ | 8252 – 56 |
| Уксусная кислота | CH_3COOH | 61 – 75 |
| Хлорид аммония | NH_4Cl | 2210 – 73 |
| Натрий двууглекислый | NaHCO_3 | 2156 – 76 |
| Глицерин | $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ | 6259 – 75 |

2.2 Методики исследования процесса пигментного печатания текстильных материалов

2.2.1 Методика приготовления загусток и печатных красок

Приготовление загусток Lutexal HEF, Thickener N, Rheovis PU, Манутекс RS, Лапрол ДЗ, хитозан осуществляется по различным схемам. Загустка из акриловых и ПУ загустителей получают путём добавлением воды к товарной форме загустителя. При приготовлении загусток Thickener N, Rheovis PU, Лапрол ДЗ при смешивании вещества с водой необходимо выдержать достаточное время для набухания загустителя в смеси до полной гомогенности структуры (около 30 минут). Загуститель Lutexal HEF готовится практически моментально, длительного времени выдерживания не требуется.

Манутекс RS готовят по известной технологии, как 4,5%-ый водный раствор (при нагревании до $t=60^{\circ}\text{C}$), в таких концентрациях загуститель обеспечивает необходимые реологические параметры печатных составов.

Печатные композиции готовили в лабораторных условиях, соблюдая некоторую последовательность. В необходимое количество загустки добавляли связующее, затем ТВВ (сшивающий агент, мягчитель и т.д.), далее пигмент, к маточному составу.

В состав загустки из хитозана входят: 2%-ная уксусная кислота (необходимое кол-во для растворения хитозана), хитозан (20 г/кг), вода до кг. Уксусную кислоту нагревают до $30\text{-}40^{\circ}\text{C}$, постепенно всыпают порошок хитозана, после 30 минут размешивания наступает полное растворение. В состав печатной краски на основе хитозана не вводят связующее, так как хитозан играет роль пленкообразующего полимера, рецептура композиции включает: пигмент, КПАВ (25 г/кг), NaHCO_3 (20 г/кг), загустка до кг. Необходимое количество пигментного красителя затирают с ПАВ. Затем вводят загустку и тщательно перемешивают. Бикарбонат натрия вводят непосредственно перед процессом печатания [45].

Маточные печатные композиции в основном представляют собой белую эластичную пасту со слабым запахом.

Импортные композиции готовили в соответствии с рекомендациями фирм-производителей.

2.2.2 Определение реологических свойств загусток и печатных красок

Измерения реологических характеристик загусток различной природы и печатных составов проводили на приборе «Реотест-2», который представляет собой прецизионный ротационный вискозиметр, предназначенный для измерения значений динамической вязкости и определения реологических показателей в зависимости от величины касательных напряжений в исследуемом образце при 12 фиксированных значениях градиентов скорости сдвига [104]. Диапазон градиентов скорости сдвига для вискозиметра «Реотест-2» – $0,3\text{-}145,8\text{ с}^{-1}$.

Измеряли значения α для фиксированных положений градиента скорости сдвига измерительного цилиндра Н при температуре измерения $20 \pm 0,5$ °С.

Возникающее в вязкой системе между двумя цилиндрами касательное напряжение определяется значением напряжения сдвига τ (Па). В загустках и печатных красках определяется критическое значение напряжения сдвига τ (предел прочности структурной сетки), выше которого начинается разрушение структурных элементов сетки, составляющей пространственную структуру систем.

Градиент скорости сдвига $\dot{\gamma}$ (с^{-1}) зависит от угловой скорости внутреннего цилиндра ω (рад), радиуса наружного цилиндра R (мм) и радиуса внутреннего цилиндра r (мм). Зная τ и $\dot{\gamma}$ можно, рассчитать вязкость η (Па·с) для всех скоростей измерительного цилиндра [105].

Характеристика реологического поведения систем определяется следующими показателями: вязкостью, напряжением сдвига, индексом течения, степенью тиксотропного восстановления, степенью структурированности, динамической устойчивостью, а так же графическими зависимостями - реологическими кривыми в координатах $\dot{\gamma}=f(\tau)$, $\lg \dot{\gamma}=f(\lg \tau)$, $\eta=f(\tau)$, $\lg \eta=f(\lg \tau)$.

Математическая обработка данных для расчета реологических параметров проводилась с помощью программы «Guliver» Curves HTVM reologia. Основные показатели определяли в соответствии с формулами и методами:

1. Индекс течения (m) характеризует отклонение аномально вязкой жидкости от идеальной (ньютоновской) жидкости ($m=1$). Определяется как котангенс угла наклона кривой течения $\lg \dot{\gamma} = f(\lg \tau)$ к оси абсцисс.

2. Способность структур самопроизвольно восстанавливаться после механических разрушений называется тиксотропией. Степень тиксотропного восстановления ($P, \%$) рассчитывается по формуле:

$$P = (\sum \eta_{\text{обр}} / \sum \eta_{\text{прям}}) \cdot 100,$$

где $\eta_{\text{прям}}$ — вязкость загустки при увеличении нагрузки; $\eta_{\text{обр}}$ — вязкость загустки при постепенном снятии нагрузки.

Для большинства загусток и печатных красок степень тиксотропии составляет 70...95%, но для каждого из них, которые обладают упругостью составляющих фаз, значения P могут превышать 100%, что свидетельствует о проявлении реопектических свойств систем [78].

3. Степень структурированности систем (Ps) представляет собой отношение динамических вязкостей при минимальном и максимальном градиентах скоростей сдвига [106]:

$$Ps = \frac{\eta_{\max}}{\eta_{\min}} - 1;$$

Где η_{\max} – динамическая вязкость при $\dot{\gamma}=0,33 \text{ с}^{-1}$;

η_{\min} – динамическая вязкость при $\dot{\gamma}=145,8 \text{ с}^{-1}$.

4. Динамическая устойчивость структуры (ДУС):

$$ДУС = \frac{\arctg m}{45 - \arctg m};$$

Печатные краски с малой величиной ДУС переходят на ткань в большем количестве, чем печатные краски с высоким значением ДУС [105].

2.3 Изучение свойств плёнок, отлитых из полиуретановых дисперсий и печатных красок

2.3.1 Изучение деформаций растяжения плёнок

В работе проводили определение разрывной прочности плёнок исследуемых полимеров, а также влияние концентрации пигментного красителя на свойства окрашенных плёнок.

Пигментированные плёнки для определения их физико-механических показателей были получены методом отливания на подложке. Плёнки высушивали на воздухе при температуре 20-22 °С в течение трех суток. Готовые плёнки термообработывали при температуре 150 °С в течение 3 минут, после чего из них получали образцы для исследований. Толщина пленок составляла $\approx 0,2$ мм.

При растяжении пленок определяли разрывную нагрузку и удлинение при разрыве. Разрывная нагрузка, P_p , Н, – это наибольшее усилие, выдерживаемое пробной полоской до разрыва. Для сравнения разрывной нагрузки текстильных

полотен разной массы пользуются удельной разрывной нагрузкой, P_0 , кН·м/кг, рассчитываемой по формуле:

$$P_0 = \frac{P_p}{M_1 b_p};$$

где M_1 - поверхностная плотность пробной полоски, г/м²; b_p - рабочая ширина пробной полоски, мм

Разрывное напряжение, Па:

$$\sigma_p = P_0 \cdot \gamma;$$

где P_0 – относительная разрывная нагрузка; γ – плотность вещества [107].

Строили зависимость напряжения от деформации растяжения (удлинение при разрыве).

Исследования проводили на разрывной машине «Instron 4411» в условиях одноосного растяжения. Зажимная длина составляла 50 мм, скорость движения – 20мм/мин. Ошибка опыта – не более 1 %.

2.3.2 Определение адгезионной прочности пигментированных пленок к целлюлозному волокну

Для определения адгезии пигментированных пленок к текстильному материалу склейки изготавливали по следующей методике [108]: на целлофановую плёнку, моделирующую целлюлозное волокно (предварительно отмытую от глицерина), наносили пигментированный состав из такого расчёта, чтобы получить плёнку толщиной ≈ 200 мкм. Затем после испарения из полимера большей части дисперсионной среды на поверхность формирующейся пленки осторожно накладывали слой тонкой хлопчатобумажной ткани. Склейки высушиваются в течение трех суток, а затем подвергали термообработке при температуре 150 °С в течение 3 минут. Далее раскраивали полоски шириной 20 мм, которые закладывают в эксикатор. Испытанию на расслаивание образцы склеек подвергали на разрывной машине «FPZ-10/1», снабженной самописцем.

2.4 Трафаретная печать

2.4.1 Изготовление трафаретных печатных форм (ТПФ)

Печатная форма является носителем красочного изображения, которое во время печати многократно переносится или копируется с формы на готовые изделия, край или рулонный материал.

Современное оборудование для изготовления форм - это системы натяжения трафаретных сеток, автоматы для нанесения светочувствительной фотоэмульсии, устройства для проявления изображений на фотоэмульсионном слое, а также установки для регенерации форм для их последующего многократного использования.

Сетку для ТПФ различают по номеру: количество нитей на сантиметр. Чем больше номер, тем меньше размер ячеек и, следовательно, более тонкий рисунок можно качественно передать при печати. Для каждого типа краски и типа печати существует оптимальный размер ячейки.

Сенсибилизированную светочувствительную эмульсию Dirasol Supertex наносили непосредственно на трафаретное полотно ручным способом с помощью специального желоба. Эмульсионный слой подвергался облучению через позитивную фотоформу, в процессе которого произошло отверждение эмульсионного покрытия и создание трафарета на полотне сетки. Для копирования оригинального изображения с фотопленки на светочувствительный слой формы использовали экспозиционную камеру серии «Mega-Light». В основу метода копирования положена способность светочувствительного слоя нанесенного на печатную форму, затвердевать под воздействием ультрафиолетового излучения. Затем неэкспонированные участки промывали водой.

После печати трафаретные сетки могут храниться в рамах для повторного использования того же трафарета, их также можно смывать и регенерировать для выполнения других изображений.

2.4.2 Методика печатания текстильного материала трафаретным способом на станках карусельного типа

Печатание проводили в условиях, приближенных к производственным: на станках карусельного типа «Chameleon» с помощью сетчатых шаблонов с размером меж от №49 до №90. Печатный состав наносили двумя проходами ракли.

Для закрепления красочных изображений на текстиле используют промежуточные и туннельные сушильные устройства. Промежуточные сушильные устройства предназначены для предварительного закрепления слоя краски в процессе многокрасочной печати.

Для окончательного закрепления красок, стойких к любым видам стирки и износу, в работе использовали инфракрасное сушильное устройство «Economax II M» ф. M&R (США). Применяли различные температурные режимы обработки.

Операция промывки при пигментной печати исключается по причине 100% фиксации красителей с помощью связующих веществ.

Печать текстильных материалов хитозаном осуществляется также трафаретным способом. После печати ткань высушивали при температуре 120 °С, в результате чего с ткани удаляется уксусная кислота и на поверхности образуется нерастворимый слой хитозана.

2.4.3 Определение интенсивности «забивания» сетки шаблона в процессе печатания

В лабораторных условиях с помощью ракли многократно наносили печатную краску на сетку шаблона, учитывая при этом количество проходов ракли и измеряя светлоту (L) цвета использованной сетки [24] (посредством сканирования ее после каждого прохода ракли сканером HP Scanjet 2400 и обработки через компьютерную колористическую программу Adobe Fotoshop CS 5).

2.5 Печатно-технические свойства красок

2.5.1 Определение резкости контура печатного рисунка

Наиболее простым печатно-техническим показателем с точки зрения возможности установления связи с реологическими свойствами загусток является резкость контуров рисунка.

Величина растекания или расширения слоя печатной краски при нанесении ее на ткань зависит от вязкости печатной краски и от давления, создаваемого между раклей, печатной краской и тканью. Она обозначается как ΔL , и определяется по формуле: $\Delta L = K/\eta$, где $K=0,46$. Реологические свойства (η) определяют с помощью вискозиметра «Реотест-2» [109].

2.5.2 Определение степени проникновения печатной краски в ткань

Степень проникновения печатной краски в ткань при печатании определяется двумя способами: микроскопическим — путем измерения окрашенного поперечного среза напечатанной ткани, и методом определения белого цвета в образце с лицевой и с изнаночной сторон.

Степень проникновения:

$$[(K/S)_{\text{исх. тк.}} - (K/S)_{\text{изн.}}] / [(K/S)_{\text{исх. тк.}} - (K/S)_{\text{лиц. ткани}}] \times 100 \%$$

Для определения степени проникновения печатной краски в ткань проводится печать по тканям различной плотности. Затем определяется значение K/S изнаночной и лицевой стороны отпечатка и рассчитывается степень проникновения печатной краски в ткань [109].

2.5.3 Определение жесткости при изгибе

Жесткость полотен определяли по методу консоли в соответствии с геометрической нелинейной теорией изгиба упругой нити при больших перемещениях в условиях ее нагружения мертвым грузом.

Методика и техническое обеспечение опытного определения жесткости нити при изгибе, разработанные И.Б. Цыгановым, заключаются:

- 1) в подготовке образца нитей (в нашем случае напечатанного образца) с пластиной на конце,
- 2) в измерении прогиба нитей (напечатанного образца) по представленной модели (рис. 1),
- 3) в решении системы уравнений в программе MathCAD

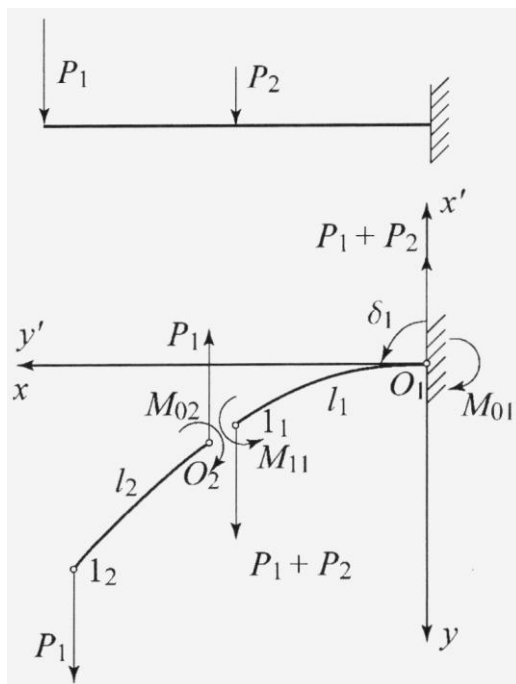


Рисунок 1 – Изгиб нити двумя сосредоточенными силами [110]

На полученную полоску ткани наклеивается пластина. Образец, удерживаемый горизонтально за широкую полоску, должен иметь прогиб свободного конца не менее $1/3$ от длины консоли. Подготовленный образец зажимается за широкую полоску в горизонтальном зажиме и фотографируется с помощью цифровой фотокамеры. После этого от образца отрезается зажимная полоска и оставшаяся часть образца взвешивается на торсионных весах. Результаты взвешивания заносятся в таблицу. Полученные фотографии обрабатываются на компьютере с помощью графического редактора. При этом измеряется координата центра наклеенной полоски, висящей консольно. С помощью масштабной сетки определяются координаты X и Y для дальнейшего расчета параметра жесткости [110].

2.6 Методики исследования колористических свойств окрасок

2.6.1 Спектрофотометрические методы исследования и определение интенсивности цвета отпечатков

Данные для построения спектров отражения получали с помощью спектрофотометра «СМ-3600d» итальянской фирмы Minolta (Япония) с программным обеспечением фирмы Orintex (Италия). По таблице [109] перевода находили значение интенсивности окрасок K/S (Функция Гуревича-Кубелки-Мунка) на основании спектрального коэффициента отражения R_λ (%). Расчеты произведены на ЭВМ с использованием специальной программы [109].

Сущность спектрофотометрического метода исследования заключается в снятии спектра окрашенного или напечатанного текстильного материала, выборе той длины волны, при которой наблюдается выраженный минимум отражения (максимум поглощения) окрашенного материала, на которой затем определяем спектральный коэффициент отражения как окрашенного так и неокрашенного материала [91].

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R_0)^2}{2R_0},$$

где: R- коэффициент отражения окрашенного образца;

R_0 - коэффициент отражения неокрашенного образца [111].

2.6.2 Определение цветовых характеристик отпечатков

На цветовом графике колориметрической системы МКО-64 (XYZ) точки, соответствующие реальным цветам, располагают на площади, ограниченной кривой спектрально чистых цветов – локусом (рис.2). В нижней части кривая соединена прямой линией, ограничивающей область пурпурных цветов, отсутствующих в солнечном спектре. Примерно в центре цветового графика расположена точка цветности источника освещения, которую называют «точка белого». На прямой, соединяющей точку белого с какой-либо точкой кривой спектрально чистых (монохроматических) цветов, располагаются цвета одина-

кового тона, но разной чистоты. Чем дальше точка цветности отстоит от точки белого, тем выше чистота соответствующего цвета.

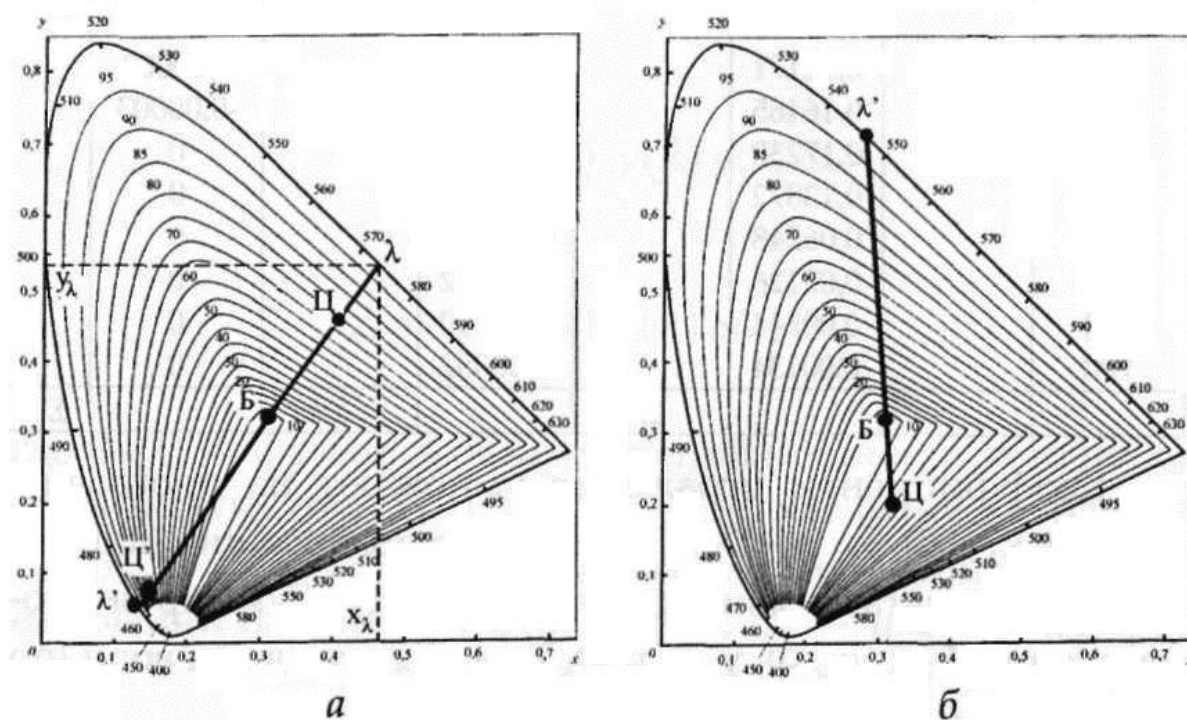


Рисунок 2 – Определение цветовых характеристик по цветовому графику МКО: а – для обычных цветов; б – для пурпурных цветов

Для того чтобы цвет, обладающий координатами X, Y, Z в системе МКО-64, охарактеризовать значениями чистоты, цветового тона и светлоты, сначала рассчитывают координаты цветности точки, соответствующей этому цвету, по формулам:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}; \quad y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

Определение цветового тона: на цветовой график на основании полученных координат цветности наносят точку, соответствующую изучаемой окраске ($Ц$), затем проводят прямую линию из точки белого ($Б$) используемого источника света через точку цветности $Ц$ до пересечения с кривой спектральных цветов (рис. 2, а). Точка пересечения обозначит длину волны максимума отражения – цветовой тон λ . По полученной длине волны определяют область спектра, к которой

относится изучаемая окраска, т.е. характеризуют цвет образца. Для определения цветового тона отсутствующих в спектре пурпурных цветов, прямую проводят в обратном направлении – от точки цветности через точку белого – до пересечения с линией спектральных цветов рис. 2, б. Значение доминирующей длины волны в этом случае выражается через цветовой тон дополнительных цветов. Цветовой тон можно определить непосредственным измерением на цветовом графике или рассчитать по формуле:

$$h = \arctg (b^*/a^*)$$

Определение чистоты цвета (насыщенности): на цветовом графике МКО-64 вокруг точки белого распределены кривые одинаковой чистоты цвета. Чем ближе они к линии спектральных цветов, тем выше чистота цвета. Чистота изучаемой окраски может быть определена как чистота линии, на которой располагается точка цветности C этой окраски. Насыщенность (c) увеличивается при удалении от ахроматической оси (центр круга). Также может рассчитываться по формуле:

$$c = \sqrt{(a^{*2} + b^{*2})}$$

Определение светлоты: светлота изменяется по оси, перпендикулярной к плоскости цветового графика, и не может быть определена с его помощью. Для ее характеристики в системе МКО-64 используют координату цвета Y , которой она численно равна. Таким образом, светлота рассчитывается как $L=Y$ [109].

2.6.3 Определение малых цветовых различий и общего цветового различия

Для определения степени различия близких по цвету образцов необходимо определить разницу между ними в виде характеристики, объединяющей различия по трем основным колористическим показателям: цветовому тону, насыщенности (чистоте) и светлоте. Такая оценка называется общим цветовым различием ΔE .

Обычно определение цветовых различий проводится в равноконтрастной системе CIE $L^*a^*b^*$, которая является трансформацией цветового пространства XYZ. Ниже приведены уравнения преобразования системы XYZ в систему CIE $L^*a^*b^*$.

$$L^* = 116 \cdot \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - 16; \quad a^* = 500 \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{X}{X_0}} - \sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} \right]; \quad b^* = 200 \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{Y}{Y_0}} - \sqrt[3]{\frac{Z}{Z_0}} \right],$$

где X, Y, Z – координаты цвета изучаемого образца в системе МКО-64 (XYZ); X_0, Y_0, Z_0 – координаты цвета, используемого стандартного источника света в этой системе.

Цветовое различие по светлоте ΔL^* вычисляется по формуле:

$$\Delta L^* = L_{\text{обр}}^* - L_{\text{эт}}^*,$$

где $L_{\text{обр}}^*$ и $L_{\text{эт}}^*$ – значения светлоты для исследуемого и эталонного образцов, соответственно.

Если ΔL^* имеет положительный знак, то исследуемый образец светлее эталона, если отрицательный – темнее (более интенсивно окрашен).

Полное цветовое различие ΔE определяется расстоянием в трехмерном цветовом пространстве, в качестве двух координат которого приняты координаты, характеризующие цветность излучения, а в качестве третьей координаты – светлота:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})};$$

Цветовые различия менее 2 единиц следует считать незначимыми, а выше 2 единиц – значимыми, когда разница в цвете воспринимается визуально [109].

2.7 Методики определения устойчивости окраски

2.7.1 Определение устойчивости окраски к стиркам

Устойчивость полученных отпечатков оценивали в соответствии с ГОСТ 97733.4-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам». Из подлежащих образцов ткани вырезают пробу размером 10×4 см, помещают её между двумя смежными тканями, одна из которых – из того же волокна, что и испытуемая проба, а другая – из вискозного волокна. Пробу прошивают наметочным швом.

Приготовленные составные пробы помещают в емкость и заливают раствором: мыло олеиновое 5 г/л; сода кальцинированная техническая 2г/л; вода дистиллированная. Испытание проводят при температуре 60°С в течение 30 минут, модуль ванны 50.

Оценку устойчивости окраски проводят при рассеянном свете на сером фоне визуальным сравнением контраста образцов до и после испытания с серым эталоном. Устойчивость окраски к любому воздействию оценивают по пятибалльной шкале. Допускается оценка двумя баллами, если контраст находится между двумя эталонами.

2.7.2 Определение устойчивости окраски к трению

Устойчивость полученных отпечатков оценивали в соответствии с ГОСТ 97733.27-83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению». Из испытуемой ткани вырезают образец размером 18×8 см, из отваренного отбеленного и неапретированного миткаля – образец размером 5×5 см. Испытания проводят на приборе ПТ-4.

Сухое трение. На пробке прибора закрепляют образец миткаля, а на столике лицевой стороной вверх в натянутом стоянии закрепляют металлической рамкой испытуемый окрашенный образец. Трение осуществляется 10 раз в одном и обратном направлениях.

Мокрое трение. Окрашенный образец и миткаль предварительно смачивают в дистиллированной воде и плюсуют до степени отжима, равной 100%. После испытаний образцы высушивают и оценивают по шкале серых эталонов: по изменению первоначальной окраски и по закрашиванию белого миткаля [109].

2.7.3 Определение устойчивости окраски к глажению

Устойчивость полученных отпечатков оценивали в соответствии с ГОСТ 9733.7 – 83 «Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к глажению».

Применяется электрический утюг, оказывающий площадью нагрева давление 4 ± 1 кПа. Температура утюга при испытании хлопчатобумажных образцов $195 - 205$ °С;

Сухое глажение. Образец кладут лицевой стороной вверх на гладильную доску, покрытую сухой хлопчатобумажной тканью. Горячий утюг ставят на образец и выдерживают 15 сек.

Влажное глажение. Испытуемый образец и образец из отбеленного неаппретированного миткаля смачивают дистиллированной водой и отжимают до привеса, равного 100%. На гладильную доску вначале кладут влажный испытуемый образец, затем – влажный образец миткаля. Затем на 15 сек на образцы устанавливают горячий утюг.

Глажение с запариванием. Отличие от предыдущего испытания заключается в том, что на сухой образец испытуемой ткани кладут влажный образец из миткаля.

Оценку устойчивости окраски к глажению (изменение первоначальной окраски и закрашивание белого миткаля) осуществляют непосредственно после испытания и после сушки при температурах 20 ± 2 °С, относительной влажности 65% в течении 4 часов. Сопоставляют оба результата до и после сушки. Результаты фиксируют в следующем порядке: изменение первоначальной окраски непосредственно после испытания, изменение окраски после сушки в кондиционных условиях и закрашивание белого образца [109].

2.8 Методика определения структуры пленок дисперсий методом инфракрасной спектроскопии (ИКС)

Метод ИКС основан на избирательном поглощении инфракрасных лучей молекулами анализируемого вещества. При прохождении инфракрасных лучей через вещество поглощается лучистая энергия, что сопровождается изменением энергетического состояния колебательных и вращательных уровней молекулы. Основным источником информации в методе ИКС является спектр поглощения,

который принято изображать как зависимость интенсивности пропускания от волнового числа излучения.

В качестве объекта исследования служили пленки, отлитые на целлофане по методике из пункта 2.3.2, толщиной 10 ± 1 мкм. Измерения проводились на спектрофотометре «Specord M80» в пределах области $4000-400$ см⁻¹. Интерпретация ИК-спектров исследуемых пленок произведена в соответствии с работами [31, 33, 39, 112, 113].

2.9 Методика изучения термического поведения пленок дисперсий методом термогравиметрического анализа (ТГА)

Прибор для термогравиметрического анализа (дериватограф) является термоаналитическим устройством, которое позволяет измерять изменение массы образца и фиксировать интегральную кривую её потери под действием температуры. Дифференциально-термический анализ основан на изучении химических и физико-химических процессов путем анализа происходящих при этом тепловых эффектов по дифференциальным кривым. Термографический анализ основан на непрерывном взвешивании нагреваемого образца и определении изменения веса образца во времени. По зарегистрированной температуре потери массы образца делают заключение о содержании вещества. При нагревании в среде инертного газа изучают термическое разложение полимера, при нагревании на воздухе – его термоокислительную деструкцию. Результаты измерений позволяют выявить корреляцию изменений массы с химическим составом материала, его обработкой и применением.

Установка для ТГА состоит из микровесов непрерывного взвешивания; платформы для установки образца на весы и его снятия; печи, контролирующей атмосферу и температуру образца; теплообменника, обеспечивающего рассеивание тепла печи; приборов, регистрирующих массу образца и температуру, и программного регулятора температуры.

Термогравиметрические исследования проводили на анализаторе «TGA Q50» в диапазоне температур от 20 до 600° С, используя мелкоизмельченные

образцы пленок дисперсий и пигментированных пленок массой 1,0 – 20 мг при скорости нагревания 10 град/мин, на воздухе.

2.10 Методика определения структуры пленок отпечатков методом оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ)

Микрофотографии образцов ткани, напечатанных различными композициями были получены на оптическом микроскопе «МС-40» при увеличении 150-200х и на сканирующем микроскопе «The Phenom» по стандартной методике. Диапазон увеличения прибора «The Phenom» – 250-20000х (разрешение 20нм). Источник электронов – кристалл CeB_6 (ускоряющее напряжение 5Кв).

2.11 Методика исследования поверхности пленок методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

В методе используется взаимодействие макроскопической гибкой консоли (кантилевера) с острой иглой известной жесткости с поверхностью образца. В процессе сканирования исследуемой поверхности межатомные силы взаимодействия кончика иглы и поверхности образца вызывают смещение иглы и, соответственно, изгиб кантилевера.

Луч лазера (рис.3) направляется на кантилевер и отражается от него для измерения изгиба кантилевера. Отраженный лазерный луч детектируется позиционно-чувствительным фотоприемником. Выходной сигнал с фотоприемника подается на компьютер для выработки данных, отражающих рельеф поверхности образца с атомарным разрешением. Используемые позиционно-чувствительные фотодетекторы являются четырехсекционными и позволяют измерять не только продольные, но также и торсионные изгибы кантилевера.

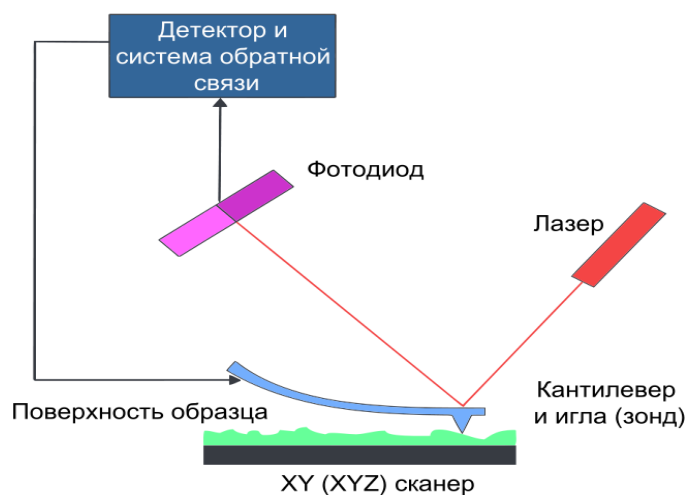


Рисунок 3 – Устройство атомно-силового микроскопа [115]

Кантилевер может изгибаться не только под действием непосредственно контактных сил, но также и под действием сил, действующих на расстоянии – относительно короткодействующих Ван-дер-Ваальсовых и более далекодействующих электрических и магнитных сил. В процессе сканирования кантилевер совершает колебания, которые могут происходить в непосредственном контакте иглы с поверхностью образца, без касания поверхности образца в процессе колебаний и с частичным касанием поверхности (с прерывистым контактом) [115].

В работе использовался атомно-силовой микроскоп «Ntegra Prima» (ф. NT-MDT, Россия), кантилевер – кремниевый с золотым покрытием, зондовый датчик NSG10 (NT-MDT, Россия) со следующими характеристиками: размер – $3,4 \times 1,6 \times 0,3$ мм, радиус кончика иглы 10 нм. Исследования поверхности пленок проводили с помощью полуконтактного метода рассогласования. Амплитудные характеристики, параметры обратной связи и значения DFL выставлялись индивидуально для каждого образца.

Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Обоснование возможности использования полиуретановых композитов в пигментной печати

Анализ литературы позволил сделать выводы, что печатание пигментными красителями имеет некоторые недостатки в связи с отсутствием широкого ассортимента связующих, которые могли бы удовлетворять всем необходимым требованиям для получаемых на текстильном материале качественных оттисков. С другой стороны, в различных отраслях находят применение ПУ производные, обладающие хорошими пленкообразующими, реологическими и другими свойствами. В связи с этим представляло интерес исследовать и обосновать возможность применения водных ПУД отечественного производства в качестве связующих в пигментной печати, а также расширить ассортимент загустителей за счет использования этого перспективного типа полимера.

3.1.1 Изучение основных реологических показателей систем

В связи с этим на первом этапе эксперимента проведен сравнительный анализ композиций на основе акрилового связующего Helizarin ET95 ф. BASF (Германия) и композиций на основе ПУ полимеров ф. СНТ Bezema (Швейцария) Tubicoat PUS и Tubicoat RU 80. На производстве выбранные ПУ полимеры используются в основном в качестве аппретов для заключительной отделки.

На основе рецептуры печатной краски, рекомендованной фирмой BASF, приготовлены печатные составы с заменой связующего Helizarin ET95 на связующие Tubicoat PUS и Tubicoat RU80.

Печатная композиция на основе акрилового связующего, г/кг

| | |
|---------------------------------|---------|
| Пигмент | x |
| Связующие (Helizarin ET95)..... | 150 |
| Загуститель (Lutexal HEF)..... | 30 |
| Мягчитель (Вайхмахер НР)..... | 15 |
| Фиксатор (Фиксиреп WB)..... | 15 |
| Вода..... | до 1000 |

Печатная композиция с заменой связующего на ПУ, г/кг

| | |
|------------------------------------|---------|
| Пигмент..... | x |
| Связующие (Tubicoat PUS/RU80)..... | 150 |
| Загуститель (Lutexal HEF)..... | 30 |
| Мягчитель (Вайхмакер НР)..... | 15 |
| Фиксатор (Фиксирер WB)..... | 15 |
| Вода..... | до 1000 |

С целью оценки степени разрушения внутренних структур в условиях работы печатной машины и анализа изменения этих структур при введении пигмента определены реологические показатели и построены реологические кривые для исследуемых композиций. Результаты представлены в табл. 6 и на рис. 4,5,6.

Таблица 6 – Реологические показатели печатных композиций

| Связующее | Концентрация пигмента | $\eta_{пр},$ Па·с | $\eta_{обр},$ Па·с | P, % | m | $\tau_{пр}$ | $\tau_{обр}$ |
|---------------------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|--------|------|-------------|--------------|
| HelizarinET95 (ф. BASF) | 0 (маточный состав) | 20,07 | 19,79 | 87,01 | 0,43 | 108,36 | 106,86 |
| | 5 | 22,58 | 22,02 | 98,33 | 0,39 | 121,91 | 118,90 |
| | 30 | 22,85 | 22,58 | 98,65 | 0,39 | 123,41 | 121,91 |
| Tubicoat RU80 (ф.СНТ Bezema) | 0 (маточный состав) | 10,03 | 11,43 | 109,1 | 0,28 | 54,18 | 61,71 |
| | 5 | 17 | 17,84 | 112,46 | 0,28 | 91,81 | 96,32 |
| | 30 | 34,56 | 23,97 | 78,71 | 0,23 | 186,62 | 129,43 |
| Tubicoat PUS (ф.СНТ Bezema) | 0 (маточный состав) | 16,72 | 16,44 | 99,4 | 0,28 | 90,3 | 88,80 |
| | 5 | 17,84 | 17,84 | 105,96 | 0,28 | 96,32 | 96,32 |
| | 30 | 15,61 | 15,05 | 91,74 | 0,29 | 84,28 | 81,27 |

Из данных табл.6 можно сделать вывод, что при добавлении пигмента в маточную композицию и по мере повышения его концентрации увеличивается

вязкость композиции и происходят некоторые изменения степени тиксотропного восстановления. Для композиции Tubicoat RU80 степень тиксотропии снижается более интенсивно, но остается на допустимом уровне для пигментной печати, около 78 %. Также, можно заметить, что для некоторых систем данный показатель по значению превышает 100 %, что свидетельствует о проявлении композициями реопектических свойств, когда вязкость для обратного хода возрастает в результате «накопления» напряжения с течением времени. Такая особенность отмечена для композиций с ПУ, и обуславливается она наличием в макромолекуле полимеров жестких сегментов, образуемых уретановыми группировками.

По мере добавления пигмента происходит незначительное изменение величины индекса течения у композиций на основе всех связующих. Индекс течения характеризует отклонение аномально-вязкой жидкости от идеальной (ньютоновской) жидкости ($n=1$). Он всегда меньше 1 для структурированных систем, таких как загустки и печатные краски [105]. С введением пигмента происходит понижение значения индекса течения у композиции на основе Tubicoat RU80. В общем виде все системы достаточно структурированы, чтобы обеспечить высокое качество печатания.

Все загустки содержали одинаковое количество твердого вещества загустителя, однако отличаются по вязкости начальной и при невысоких скоростях сдвига. Как видно из рис. 4, 5, 6, реологические кривые композиции на основе Tubicoat PUS более идентичны поведению реологических кривых композиции на основе акрилового связующего. Можно судить, что композиции на основе Tubicoat RU 80 более подвержены изменению своей структуры при добавлении пигмента. При этом вязкость повышается с увеличением концентрации наполнителя, что можно заметить по кривым прямого хода, но снова возвращается ближе к исходному состоянию при снижении напряжения сдвига, о чем говорит поведение кривых обратного хода.

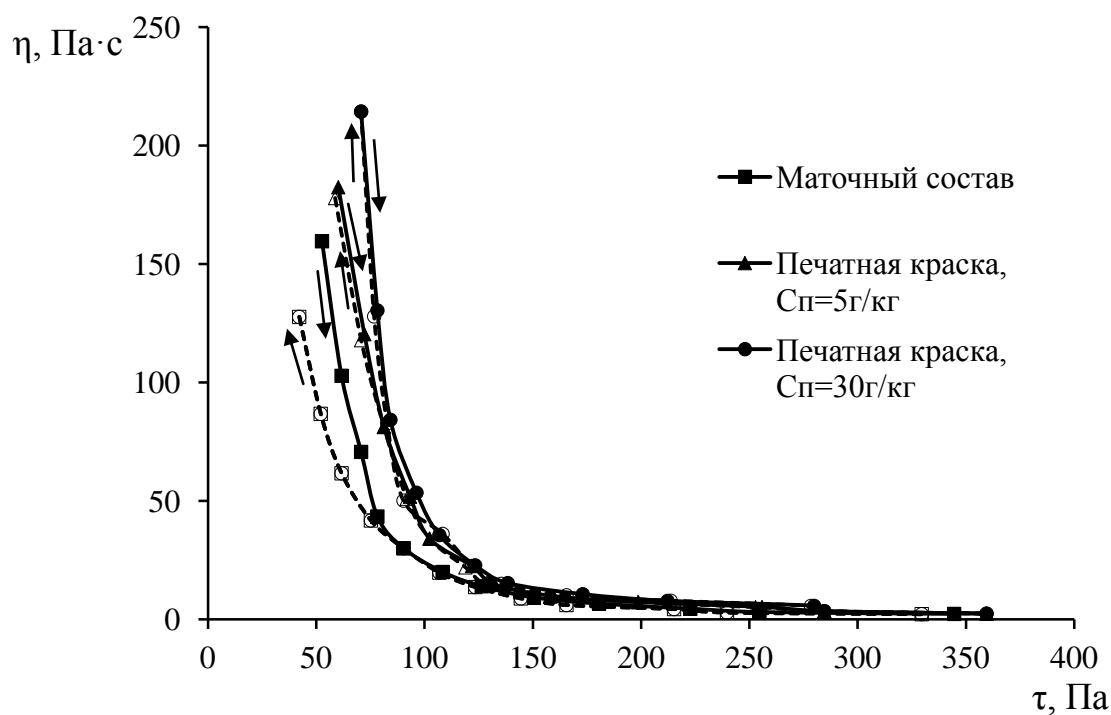


Рисунок 4 – Полные реологические кривые для композиции на основе акрилового связующего (пунктирной линией обозначен обратный ход)

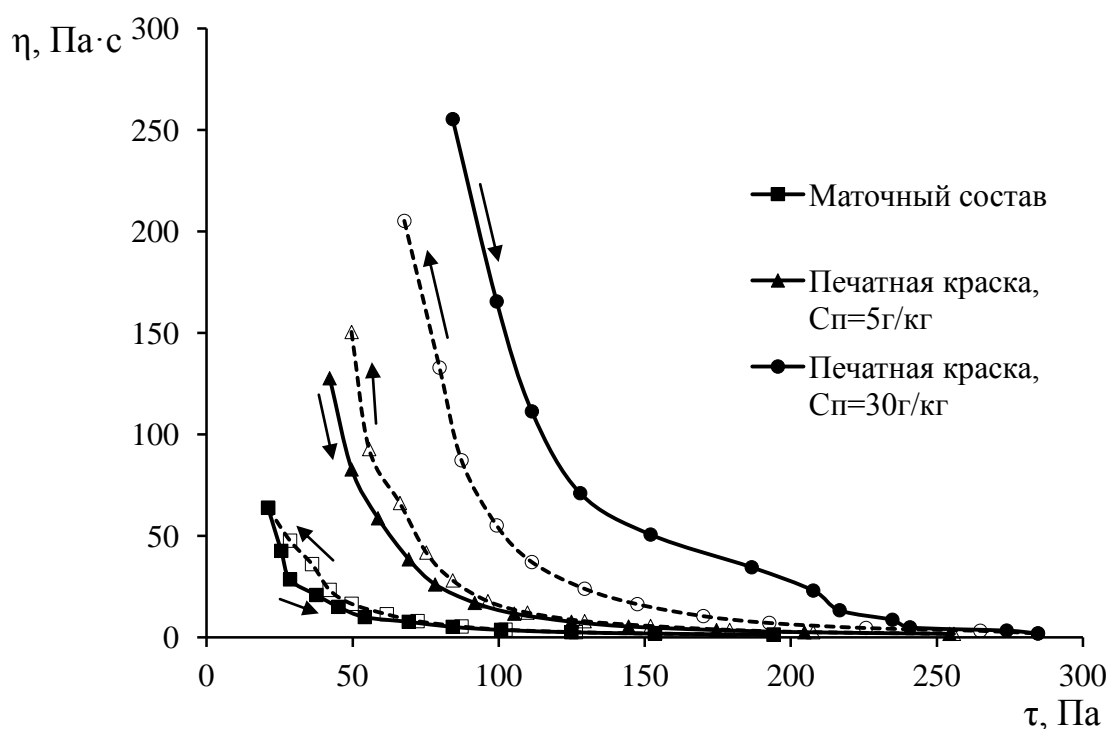


Рисунок 5 - Полные реологические кривые для композиции с заменой акрилового связующего на Tubicoat RU80 (пунктирной линией обозначен обратный ход)

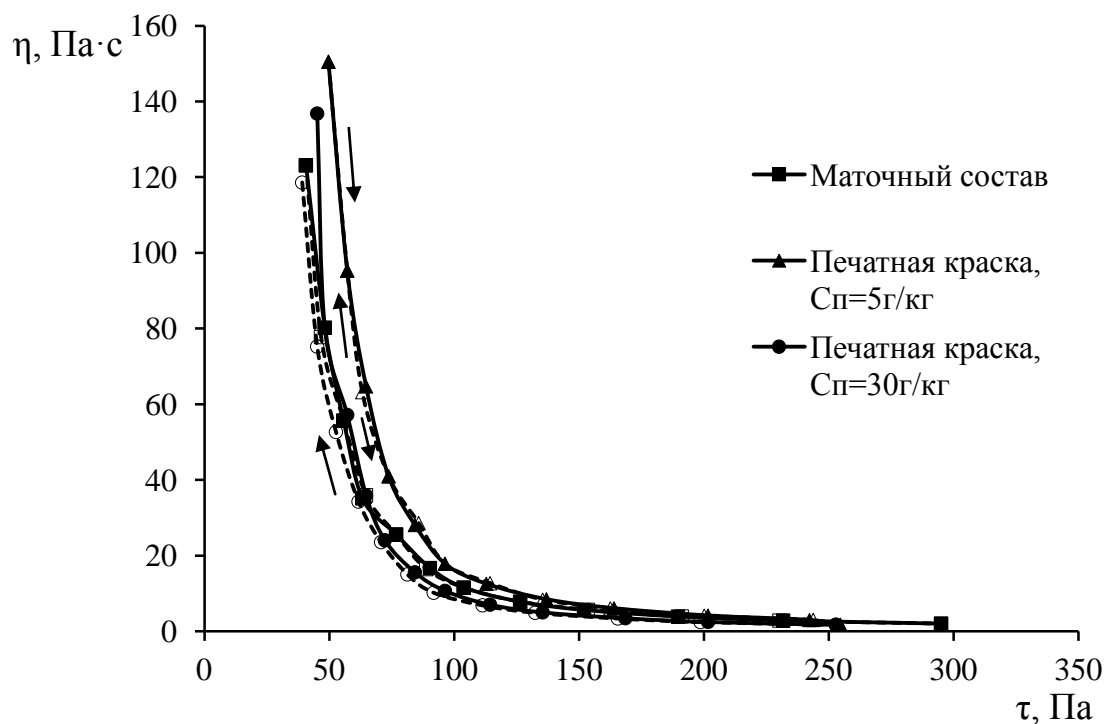


Рисунок 6 - Полные реологические кривые для композиции с заменой акрилового связующего на Tubicoat PUS (пунктирной линией обозначен обратный ход)

При высоких скоростях сдвига все композиции ведут себя как псевдопластические системы, т.е. соблюдается закономерное снижение динамической вязкости при увеличении напряжения сдвига. На графиках не наблюдается петель гистерезиса, что свидетельствует о хорошем тиксотропном восстановлении структуры системы после снятия механического напряжения.

3.1.2 Установление оптимального температурного режима сушки отпечатков, оценка основных физико-механических показателей печати

Основным критерием для оценки связующих свойств исследуемых ПУД стала устойчивость отпечатков к трению и стирке. При этом подбирался оптимальный температурный режим туннельного сушильного устройства «Economax II M». Результаты представлены в табл. 7.

Таблица 7 – Устойчивость отпечатков к физико-механическим воздействиям

| Наименование связующего | Температура сушки | | | | | |
|-------------------------|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 70,°С | | 80,°С | | 90,°С | |
| | Трение | Стирка | Трение | Стирка | Трение | Стирка |
| Helizarin ET 95 | 4-5 | 5/5 | 5 | 5/5 | 5 | 5/5 |
| Tubicoat RU 80 | 3 | 3/4 | 4 | 4/4 | 4-5 | 5/5 |
| Tubicoat PUS | 4-5 | 5/5 | 5 | 5/5 | 5 | 5/5 |

По результатам проведенных испытаний, представленных в табл. 7, видно, что устойчивость отпечатков к стиркам и сухому трению для композиций на основе полимера Tubicoat RU 80 ниже, чем для остальных композиций, но с повышением температуры сушки степень фиксации печатной краски на волокне растет.

При этом целью эксперимента было выявить минимальную температуру пленкообразования, при которой произойдет «сшивка» между текстильным волокном и печатной краской, устойчиво удерживающая пигмент под действием физико-механических испытаний. Для всех композиций этот минимальный температурный режим составил 90°С, при времени 3-5 минут. Такой температуры оказалось достаточно для получения окрасок с хорошими показателями прочности.

Также проведена оценка устойчивости полученных отпечатков к глажению. Результаты представлены в табл. 8.

Таблица 8 – Устойчивость отпечатков к глажению

| Связующие | Глажение, балл | | |
|-----------------|----------------|---------|----------------|
| | Сухое | Влажное | С запариванием |
| Helizarin ET 95 | 5/5 | 5/5 | 5/5 |
| Tubicoat RU80 | 5/5 | 4-5/4-5 | 5/4-5 |
| Tubicoat PUS | 5/5 | 5/5 | 5/5 |

По результатам оценки устойчивости печатных композиций к глажению, видно, что все исследуемые композиции показали достаточно хорошие результаты. Под действием высокотемпературного нагрева отпечаток не перешел на смежную ткань и не изменил своей первоначальной окраски.

3.1.3 Оценка возможности совмещения процесса печатания и заключительной отделки за счет использования полиуретанов

Известно, что помимо придания связующих свойств печатному составу, некоторые полимеры способны образовывать дополнительные сшивки, для придания ткани свойства малосминаемости [88]. При повышенной грунтовости рисунка этот фактор наиболее значим. Поэтому представляло интерес испытать полученные отпечатки на изменение малосминаемости изделий, а конкретно, определить суммарный угол раскрытия складки полностью запечатываемого образца. Для данного эксперимента в качестве сравнения был выбран наиболее идентичный акриловому биндеру по предыдущим опытам препарат Tubicoat PUS, при этом концентрацию биндера повысили до 200 г/кг по причине назначения отделки. Результаты представлены в табл. 9.

Таблица 9 - Оценка малосминаемости напечатанных образцов

| Связующее | № исп. | Угол раскрытия складки, град. | | |
|----------------|--------|-------------------------------|---------|-------|
| | | По основе | По утку | СУР |
| Helizarin ET95 | 1 | 87 | 85 | 172 |
| | 2 | 94 | 87 | 181 |
| | 3 | 106 | 95 | 201 |
| | 4 | 88 | 90 | 178 |
| | 5 | 95 | 85 | 180 |
| | Итог | 94 | 88,4 | 182,4 |
| Tubicoat PUS | 1 | 120 | 95 | 215 |
| | 2 | 85 | 90 | 175 |
| | 3 | 85 | 84 | 169 |
| | 4 | 92 | 90 | 182 |
| | 5 | 105 | 95 | 195 |
| | Итог | 97,4 | 90,8 | 187,2 |

На основании данных табл. 9 сделаны выводы, что при использовании связующего Tubicoat PUS угол раскрытия складки близок к значениям для композиции на основе Helizarin ET95, и даже несколько выше по величине. При получении грунтовых рисунков, покрывающих большую часть площади ткани, можно говорить о совмещении процесса печати и несминаемой отделки при использовании ПУ композитов.

3.1.4 Определение жесткости при изгибе образцов, напечатанных композициями на основе полиуретановых полимеров

При пигментной печати нанесение печатного состава на текстильный материал значительно увеличивает жесткость грифа ткани за счет отсутствия операции промывки. Жесткость характеризует способность текстильных полотен сопротивляться изменению формы при деформациях изгиба и влияет на их драпируемость – способность образовывать мягкие округлые складки. Жесткость полотен зависят от их волокнистого состава, строения, толщины, отделки и оказывают существенное влияние на внешний вид изделий. Показания жесткости напечатанной ткани при изгибе представлены в табл. 10.

Таблица 10 – Жесткость напечатанной хлопчатобумажной ткани композициями с использованием пигмента Olive Green Texprint TCM (30 г/кг)

| Текстильный материал | Жесткость при изгибе, сН·мм ² | | | |
|----------------------|--|----------------|--------------|----------------|
| | Исходный текстильный материал | Helizarin ET95 | Tubicoat PUS | Tubicoat RU 80 |
| ХБ ткань | 26,8 | 55,1 | 65,8 | 84,87 |

Из полученных данных видно, что показатель жесткости у образцов, напечатанных с ПУ связующими на достаточно хорошем уровне для пигментной печати. ПУ пленки эластичны, способны повторять форму ткани, на которую нанесены, не сопротивляются деформациям, являются мягкими и пластичными.

Важно также учитывать влияние на жесткость природы загущающей составляющей, так как данный компонент не удаляется с волокна из-за отсутствия операции промывки.

Исходя из вышеизложенных выводов и заключений можно предположить, что использование ПУ композитов в пигментной печати, не уступающих наиболее распространенным в современной отделке текстильных изделий – акриловым связующим, перспективно и требует детального изучения. Ткань, напечатанная ПУ композициями обладает высокими печатно-техническими показателями, а также гарантирует хорошие эксплуатационные свойства. При этом существует необходимость расширения ассортимента препаратов отечественного производства и разработки рекомендаций к их использованию.

3.2 Водные дисперсии полиуретанов отечественного производства как связующие в пигментной печати

Водные ПУД уже более двух десятилетий применяются в производстве лаков и по достоинству оценены в этой отрасли промышленности. Свойства пленок – связующих для пигментной печати – существенно отличаются. Плёнки полимерных дисперсий должны обладать набором необходимых свойств для получения рекомендуемых показателей.

3.2.1 Изучение физико-механических свойств плёнкообразующих полимеров на основе водных дисперсий полиуретанов

3.2.1.1 Исследование деформационных свойств плёнок

Одними из наиболее важных критериев оценки пригодности плёнкообразующих препаратов для использования в пигментной печати являются физико-механические свойства пленок, отлитых из водных дисперсий (эластичные и прочностные свойства: разрывная прочность и относительное удлинение, адгезионная прочность к волокну).

В табл. 11 представлены основные характеристики выбранных для исследований водных ПУД, предоставленные фирмой ООО «НПП «Макромер» (г. Владимир). ПУД представляют собой полностью прореагировавшие, не содержащие свободных изоцианатов, гидрофильно модифицированные полиуретанмочевины, диспергированные в воде [116].

Таблица 11 – Физико-химические свойства плёнок ПУД марки «Аквапол» [94], где σ_p - разрывное напряжение; σ_{100} - предел прочности при разрыве; ϵ_p - относительное удлинение

| Аквапол | Свойства плёнок | | | | |
|---------|---------------------|-------------------------|---------------------|---|---|
| | σ_p , МПа | σ_{100} , МПа | ϵ_p , % | Твердость по Кенингу, усл. ед. | Min темпер- ра пленкообр- ния, °С |
| 11 | 20-40 | 3-6 | 400-650 | 0,13 | 6 |
| 12 | 20-40 | 5-11 | 350-400 | 0,30 | - |
| 15 | 30-40 | 2,5-3,5 | 900-1000 | - | - |
| 21 | 25-45 | 10-20 | 200-350 | 0,40 | 7,5-8,5 |
| 23 | 1,5-3 | 0,5-1,5 | 1000-2000 | 0,10 | - |

Для измерения твердости пленку получали наливом на стеклянную подложку и отверждали при комнатной температуре 3 суток [94]. Твердость является объёмно-поверхностной характеристикой полимера, зависящей от агрегатного и фазового его состояния, а также от гибкости макромолекулярной цепи, характера надмолекулярных структур, частоты сетки [117-120]. Важно учитывать данный параметр, так он коррелирует с данными по мягкости грифа напечатанной ткани.

Данные показатели описывают свойства плёнок, но важно представлять поведение таковых в виде диаграмм зависимостей, для понимания процессов, происходящих при взаимодействии компонентов печатной краски. В этой связи на данном этапе были исследованы деформационные свойства пленок.

Физико-механические свойства полимеров можно описать с помощью диаграммы «нормальное напряжение – относительная деформация», характеризующей поведение однородного образца с постоянным поперечным сечением в условиях одноосного растяжения [55, 86, 118, 121, 122].

На рис. 7 представлены деформационные кривые для пигментированных плёнок Акваполов 11,12,15,21, а также для ПУД импортного производства Politeх PU/38 ф. Serolteх и Tubicoat Ru 80 ф. СНТ Bezema.

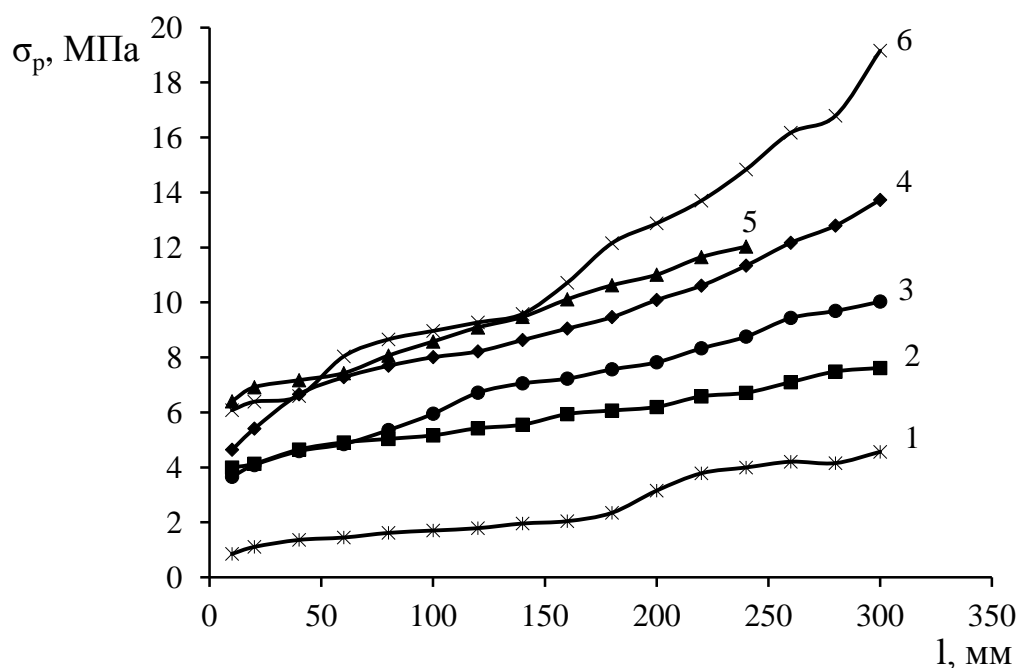


Рисунок 7 – Зависимость деформации растяжения (абсолютное удлинение, мм) от разрывного напряжения для ПУД марки «Аквапол» в сравнении с импортными препаратами, где 1 – Politeх PU/38, 2 - Акапол 12, 3 – Аквапол 15, 4 – Аквапол 11, 5 – Аквапол 21, 6 - Tubicoat RU 80

Анализируя характер деформационных кривых можно сделать вывод, что дисперсии Акаполы 15(кривая 3) и 12(кривая 2) способны образовывать мягкую и пластичную плёнку, так как в их случае при некоторой небольшой величине напряжения заметен рост абсолютного удлинения, и, как следствие, развитие постоянной пластической деформации. Также можно заметить, что характер кривых этих полимеров идентичен поведению пленки дисперсии импортного препарата Politeх PU/38(кривая 1), которая является наиболее мягкой и хрупкой. Для них значения величины напряжения находится в пределах от 0,85 до 10 МПа.

Это значит, что пленки дисперсий достаточно пластичны и способны давать прочные отпечатки. Исходя из анализа деформационных свойств, плёнки, полученные в одинаковых условиях, будут схожи по поведению в процессе фиксации и удерживании пигмента на текстильном субстрате, при этом сообщать достаточно мягкий гриф образуемым с помощью них отпечаткам. Пленка Аквапола 11(кривая 4) несколько более жесткая, нежели предыдущие, но также пластична (от 4 до 13 МПа), так как кривая не является прямолинейной, и наблюдается участок развития пластической деформации. Пигментированная пленка дисперсии Аквапол 21(кривая 5) рвется при значении абсолютного удлинения около 250 мм, что характеризует её как наиболее жесткую, также можно охарактеризовать пленку полимера Tubicoat RU 80(кривая 6).

Интересным является тот факт, что значения разрывного напряжения для пленок Акваполов без пигмента значительно выше (20-40 МПа), табл.11, чем для пигментированных пленок (до 13 МПа), рис. 7. Вероятно, это можно объяснить тем, что введение небольшого количества наполнителя в ПУ пленку повышает хрупкость молекул полимера, взаимодействующих с пигментом, и, как следствие, происходит незначительное снижение прочности. При этом разрушающее напряжение пленок, отлитых из полимеров исследуемых образцов соответствует необходимым показателям для образования в условиях термообработки прозрачной, эластичной, мягкой пленки, способной удерживать частицы пигмента от 7-11 МПа [24]. Все исследуемые полимеры показали результаты, которые позволяют считать их перспективными для дальнейшего изучения в условиях пигментной печати.

Также решено провести исследование свойств композиций с добавлением пигмента в связи с тем, что известны факты различного поведения наполненных пленок различных полимеров в отношении деструкции. На примере Аквапола 15 были определены как разрывная прочность, так и абсолютное удлинение плёнок, отлитых из пигментных печатных композиций. Приготовлены составы печатных красок, включающие, связующее вещество (ПУД), загустку, пигмент, концентрация которого варьировалась от 20-100 г/кг печатной краски. Построена

комплексная зависимость параметров «абсолютного удлинения» и «разрывного напряжения» от концентрации пигмента, рис. 8.

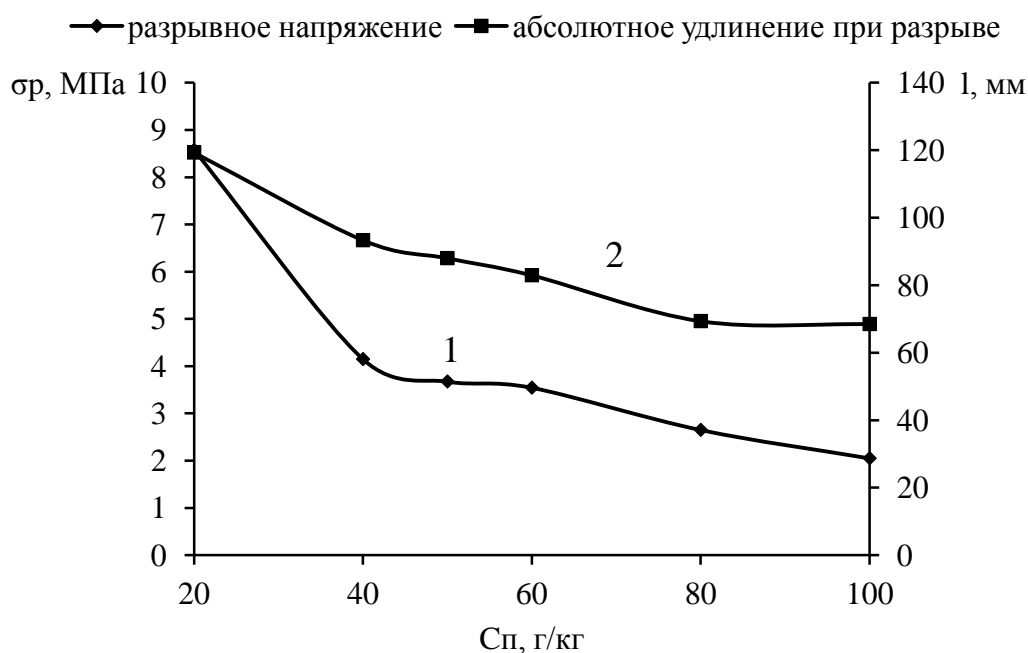


Рисунок 8 – Влияние концентрации пигмента Minerprint blue на деформационные свойства наполненной пленки из Аквапола 15

Кривая 1 на рис. 8 характеризует изменение разрывного напряжения плёнок в зависимости от содержания в них пигмента. Проведя анализ поведения кривой, можно сделать вывод, что при введении пигмента в состав пленки происходит снижение разрывной нагрузки и, как следствие – снижение разрывной прочности наполненной пленки по сравнению с ненаполненной. При этом уменьшается абсолютное удлинение при разрыве (кривая 2) и, как следствие, относительное удлинение (%) [107]. При дальнейшем увеличении концентрации пигмента (от 40 г/кг и более) изменения в структуре пленки незначительны. Видимо, в структуре пленки происходит частичная кристаллизация и изменение подвижности цепей макромолекул. Это приводит к изменению характера разрушения [123] и подтверждает версию «усиливающего» действия пигментов на структуру ПУ.

3.2.1.2 Исследование адгезии пигментированных плёнок к волокну

Как известно, адгезионная прочность пигментированных пленок к целлюлозному волокну определяется в первую очередь адгезией связующих

компонентов пигментных печатных красок. Для нарушения этой связи необходимо внешнее воздействие определенной величины. Адгезия пленок количественно определяется при помощи методов, основанных на отрыве пленок [124].

На данном этапе работы представляло интерес спрогнозировать прочность пигментных отпечатков на текстильных материалах, полученных с помощью печатных составов на основе исследуемых ПУ связующих. Для сопоставления результатов выбран импортный акриловый препарат Helizarin binder ET 95 (ф. BASF).

Рецептура печатных композиций для изготовления пигментированных пленок, г/кг

| | |
|--|---------|
| Пигмент..... | 30 |
| Связующее (Акваполы или Helizarin binder ET 95)..... | 140-150 |
| Мягчитель (Вайхмахер НР)..... | 20 |
| Загустка (на основе Lutexal HEF)..... | до кг |

При выборе необходимой концентрации биндера руководствовались формулой, предложенной Разуваевым А.А. [125]:

$$Y=50+3*X, \text{ где}$$

Y – концентрация биндера в печатной краске, г/кг,

50 – минимальная концентрация биндера, г/кг (менее концентрированные биндеры требуют более высокой минимальной концентрации, чем 50 г/кг),

3 – постоянная кратности,

X – концентрация пигмента в печатной краске, г/кг

Важно знать, что концентрация биндера в печатной краске зависит также от грунтовости рисунка и требований по устойчивостям окраски [125].

Перед обработкой адгезиограмм сделали заключение о характере расслаивания: склейки между модельной пленкой (целлофаном) и пигментной композицией получились равномерными. Равномерность адгезионных склеек говорит о полноте контакта между полимером связующего вещества,

наполненного основными компонентами пигментной композиции, и субстрата, на который наносится данная композиция.

Наибольшее адгезионно-расслаивающее усилие наблюдается у склеек, полученных на основе импортного препарата Helizarin binder ET95 и Аквапола 11. Оно составляет соответственно $\sim 0,8$ Н/см и $\sim 0,6$ Н/см. Для Аквапола 15 - несколько ниже, и составляет $\sim 0,55$ Н/см. Для Аквапола 12 и 21 - $\sim 0,4$ Н/см. Важно отметить, что пленки для Аквапола 23 получились липкими, мягкими и хрупкими (их не удалось отделить от подложки), в связи с этим не были подвергнуты испытаниям. Ясно, что данный фактор отразится и на физико-механической устойчивости отпечатков, полученных с помощью данной дисперсии, а также дисперсий Акваполов 12 и 21, имеющих достаточно низкую адгезионную прочность.

Адгезия обуславливается прежде всего различными видами взаимодействия между молекулами или атомами. Эти взаимодействия приводят к образованию межмолекулярной водородной химической связи. Межмолекулярная связь может возникнуть за счет ориентационного, индукционного и дисперсионного взаимодействий – сил Ван-дер-Ваальса, которые имеют электромагнитную природу. Водородная связь может возникать, например, при взаимодействии гидроксильных групп с группами $-\text{COOH}$, $=\text{NH}$, а также с бензольным кольцом [124]. Поэтому наличие функциональных групп, способных образовывать эти виды связей, в большей степени определяет адгезию пленок к субстрату. Подробнее данный аспект будет изучен методом ИК-спектроскопии.

Во многом на величину адгезии оказывает влияние концентрация адгезива, концентрация пигмента, природа наполнителя, молекулярная масса полимера, совместимость компонентов печатных составов. Ограничение подвижности цепей и их сегментов при установлении контакта между двумя полимерами, макромолекулы или сегменты которых могут взаимно проникать друг в друга, обуславливает определенное понижение прочности адгезионного соединения [45]. Данные факторы необходимо учитывать при приготовлении печатных композиций на основе ПУД.

В целом адгезионная прочность изучаемых пигментных композиций на основе ПУД (Акваполов 11 и 15) достаточно приемлема. По словам исследователей [106] на прочностные показатели пигментных окрасок оказывает влияние не только прочность адгезионного закрепления пленки печатной краски, но и прочность самой пленки, т.е. величина внутреннего когезионного взаимодействия. Также известно, что прочность окрасок к сухому трению зависит именно от когезионной прочности пленки, а к мокрому – от активности взаимодействия функциональных групп полимера пленки с водой [126]. Следовательно, необходимо провести испытания устойчивости к трению и мокрым обработкам для исследуемых пленкообразующих. В таких условиях будет ясно, насколько пригодны исследуемые дисперсии в качестве связующих в пигментных композициях, и насколько устойчивы к эксплуатации текстильные изделия с такими отпечатками.

3.2.2 Характеристика водных дисперсий полиуретанов отечественного производства в качестве связующих в пигментной печати

Как упоминалось ранее, выбор и анализ эффективности использования в печатных композициях препаратов отечественного производства вместо зарубежных аналогов является актуальной задачей импортозамещения. Поскольку выбранные дисперсии ранее не применялись в пигментной печати, представлялось целесообразным оценить их пригодность в качестве связующих веществ, также определить оптимальные сочетания основных компонентов в пигментной композиции, оценить эффективность их применения, т.е. устойчивость отпечатков к физико-механическим воздействиям, жесткость напечатанного текстильного материала, а также органолептические свойства пленок. Препараты рассмотрены в сравнении со связующими импортного производства при замене их отечественными дисперсиями в пигментных композициях.

Приготовлены композиции на основе ПУД отечественного производства (Акваполы 11, 12, 15, 21, 23), а также загустителя Lutexal HEF (акриловый

полимер, наиболее распространённый вид загустителя, используемого на текстильных предприятиях).

Исходя из известных свойств исследуемых полимеров (табл.12) можно сделать вывод, что для приготовления печатных составов необходим индивидуальный подход к подбору концентраций основных компонентов.

Таблица 12 – Свойства водных ПУД марки «Аквапол» [116]

| Аквапол | Внешний вид плёнок | Массовая доля сухого вещества, % | pH | Вязкость динамическая при 25°С, мПа·с |
|----------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------|---------------------------------------|
| 11 ароматическая | Прозрачная, глянцевая, мягкая | 40 | 7,43 | 27,1 |
| 12 алифатическая | Прозрачная, глянцевая, мягкая | 30,29 | 8,07 | 16,4 |
| 15 алифатическая | Прозрачная, глянцевая, мягкая | 40 | 7,8 | 16,0 |
| 21 алифатическая | Прозрачная, глянцевая | 30,19 | 7,82 | 7,1 |
| 23 ароматическая | Матовая, мягкая | 30 | 8,15 | 6,9 |

По значениям динамических вязкостей систем видно, что наиболее вязким является полимер Аквапол 11, остальные более или менее идентичны. Поэтому предлагается осуществить пробное печатание хлопчатобумажной ткани водными пигментными составами с рекомендуемым количеством связующего относительно пигмента и оптимальным для загущения системы количеством загустителя. Печатные композиции на данном этапе не включают другие ТВВ.

Рецептура применяемого состава, г/кг:

Пигмент.....30

Связующее вещество.....150

Загуститель.....10 (для Аквапола 11),
15 (для Акваполов 12,15,21,23)

Водадо 1000

Основным критерием для оценки связующих свойств явились показатели устойчивости к сухому, мокрому трению и стирке (табл. 13). Термообработка напечатанных образцов проводилась при температуре 150°С 3 минуты.

Таблица 13 – Показатели устойчивости окрасок при использовании водных ПУД

| Показатели качества печати | Водные дисперсии полиуретанов | | | | |
|----------------------------|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | Аквапол 11 | Аквапол 12 | Аквапол 15 | Аквапол 21 | Аквапол 23 |
| Сухое трение | 4-5 | 4 | 4-5 | 4 | 4 |
| Мокрое трение | 4-5 | 3 | 4-5 | 3 | 3 |
| Стирка №3, при 60°С | 5/4 | 3/3 | 5/4 | 3/3 | 3/3 |

В результате установлено, что отпечатки композиций на основе Акваполов 12, 21 оказались неустойчивы к трению и мокрым обработкам, возможно полимеры образуют слишком тонкие и жёсткие плёнки, неустойчивые к физико-механическим воздействиям по следующим причинам: влияние введения добавок к полимеру связующего может снизить адгезию пленок к субстрату, также, возможно, в таких дисперсиях небольшое количество изоцианатных групп образует недостаточную концентрацию связей между поверхностью материала и наполненной пленкой дисперсии. Дисперсия Аквапол 23, наоборот, даёт слишком мягкую, пластичную плёнку, которая также имеет недостаточно хорошие показатели по прочности окрасок.

Следовательно, исследованный на первой стадии состав водной пигментной краски, включающий, г/кг: пигмент - 40; связующее (Аквапол12, 21, 23) - 150; загуститель (Lutexal HEF) - 10(15); вода - до1000 – требует усовершенствования с целью возможности повышения прочности печатных рисунков. Для Акваполов 11 и 15 упрочнение окрасок не требуется. Пигментные композиции на их основе, как видно по данным табл. 13, по своим показателям наиболее удовлетворяют требованиям, предъявляемым к связующим веществам в пигментной печати.

3.2.3 Упрочнение окрасок при использовании некоторых видов дисперсий (Акваполы 12, 21, 23)

Результаты печати пигментными композициями, включающими ПУД Аквапол 12, 21, 23 показали неудовлетворительную устойчивость получаемых окрасок к мокрым обработкам (с достаточной прочностью к сухому и мокрому трению).

Известно, что изучаемые полимеры отличаются типом жесткого фрагмента (для Аквапола 11 и 23 – это ароматический ТДИ, для Акваполов 12, 15, 21 – алифатический ИФДИ), при наличии одного и того же типа анионного центра, карбоксильного. В качестве полиольного компонента при получении Аквапола 15 используется простой полиэфир, Акваполов 21 и 23 – сложные полиэферы, Акваполов 11 и 12 – полифурилы. В качестве удлинителя цепи производители применяли этилендиамин.

Прочность окрасок во многом определяется типом жесткого сегмента. При этом для полимеров, образуемых ТДИ характерна низкая прочность к мокрым обработкам (что характерно для пленок на основе Аквапола 23, неустойчивого к гидролизу). Несмотря на это Аквапол 11 дает устойчивые отпечатки. Важно отметить, что помимо влияния типа жесткого фрагмента, нужно учитывать местоположение водорастворимой группы. При наличии таковой в жестком фрагменте, а не в удлинителе цепи, ослабевает межмолекулярное взаимодействие полимера с субстратом [41].

Для обеспечения необходимой мягкости, эластичности и прочности пленки связующего обычно используют два типа полимеров: дающие мягкие, пластичные пленки и жесткую сшивающую составляющую [85].

Для модификации свойств полимеров могут быть использованы дополнительные сшивающие агенты (эпоксидные соединения, меламиноформальдегидные смолы, специальные марки полиизоцианатов). Для удешевления рецептур и одновременной модификации их свойств ПУД могут использоваться в смесях с другими водными эмульсиями и дисперсиями, например ПВА, стиролакриловыми [116].

В качестве сшивающих агентов в отделочном производстве уже хорошо зарекомендовали себя растворимые в воде полимеры – предконденсаты терморезистивных смол (ПТРС) (модифицированные мочевино- или меламиноформальдегидные смолы с низким содержанием свободного формальдегида). Образование на поверхности волокна устойчивой к стиркам защитной пленки возможно при использовании «несмываемых» аппретов, разработанных благодаря научным исследованиям в полимерной химии. Технологическая схема отделки текстильного материала такими препаратами состоит из плюсования материала предконденсатом с добавкой кислого катализатора (NH_4Cl , MgCl_2 , AlCl_3), сушки и термофиксации при 150-180°C, 1-2 мин. Достоинством такой отделки является высокий и устойчивый эффект защиты материала от внешних воздействий, а недостатком – повышение его жесткости, снижение прочности, использование формальдегидсодержащих препаратов [127].

Все более широко применяются и бесформальдегидные препараты на основе поликарбоновых кислот и других соединений. Сшивающие агенты повышают устойчивость окрасок к физико-механическим и физико-химическим воздействиям, в том числе к трению и стирке [106].

Эксперимент проведен с применением смеси связующих веществ: ПУД в различных соотношениях с дополнительными сшивающими агентами: метазин (формальдегидная производная меламина), карбамол ГЛ (формальдегидная производная мочевины), ПВА (поливинилацетатная дисперсия). Для сравнения в эксперименте применяли импортный препарат Cassurit FF - бесформальдегидный сшивающий агент для улучшения эффективности ПУ. Метазин и карбамол ГЛ при высокой температуре и в присутствии катализатора вступают в реакции поликонденсации друг с другом или с другими полимерами. В результате взаимодействия образуются терморезистивные смолы. Важно учитывать, что усиление фазовой неоднородности ПУ пленок и снижение интенсивности окрасок пигментированных пленок происходит в присутствии кислых катализаторов,

используемых для обеспечения «работы» ПТРС, а также при изменении условий тепловой обработки напечатанной ткани [41].

Плѐнка ПТРС дополнительно повышает прочность покрытия, удерживающего частицы пигмента на субстрате [128], но, таким образом, при улучшении адгезионного закрепления пигмента может повыситься жѐсткость отпечатков. Поэтому необходимо подобрать оптимальное соотношение компонентов плѐнки для получения отпечатков средней жѐсткости, но хорошей прочности. Плѐнки, состоящие из хорошо совместимых полимеров, имеют положительные органолептические характеристики и высокую прочность и эластичность. Как показано на рис. 9, 10, 11 и в табл.14, 15, 16.

В результате проведѐнного эксперимента установлено, что максимальная прочность плѐнок при применении метазина и Cassurita FF достигается при всех предложенных соотношениях композиций. Поэтому для комбинации «Аквапол – Метазин» рекомендуется применять соотношение с наименьшим содержанием ПТРС (3:1), так как в этом случае заметна минимальная жѐсткость полученного на ткани отпечатка. При использовании карбамола ГЛ рекомендации аналогичны, важно также отметить, что с его применением наблюдается наибольшая жесткость грифа по сравнению с другими сшивающими агентами. С применением ПВА оптимально соотношение (1:1), оно даёт и прочные окраски, и мягкий гриф со всеми исследуемыми дисперсиями. Результаты, полученные при использовании в качестве сшивающего агента ПВА на порядок лучше, чем для импортного препарата Cassurit FF.

Таблица – 14 Показатели прочности окрасок с применением различных соотношений полимеров в плёнках с дополнительными сшивающими агентами для Аквапола 12:

| Печатные композиции на основе: | Устойчивость окрасок к сухому трению, балл | Устойчивость окрасок к стирке, балл | Жёсткость при изгибе, сН·мм ² |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| А 12+Метазин (1:1) | 5 | 5/5 | 312,6 |
| А 12+Метазин (2:1) | 5 | 5/5 | 168,7 |
| А 12+Метазин (3:1) | 5 | 5/5 | 168,7 |
| А 12+Карбамол ГЛ(1:1) | 5 | 5/5 | 329,3 |
| А 12+Карбамол ГЛ(2:1) | 4-5 | 4/5 | 249,9 |
| А 12+Карбамол ГЛ(3:1) | 4-5 | 4/5 | 289,8 |
| А 12+ПВА (1:1) | 5 | 5/5 | 60,1 |
| А 12+ПВА (2:1) | 3 | 3/4 | 62,7 |
| А 12+ПВА (3:1) | 3 | 3/3 | 63,7 |
| А 12+CassuritFF(1:1) | 5 | 5/5 | 111,6 |
| А 12+CassuritFF(2:1) | 5 | 5/5 | 114,2 |
| А 12+CassuritFF(3:1) | 5 | 5/5 | 111,4 |

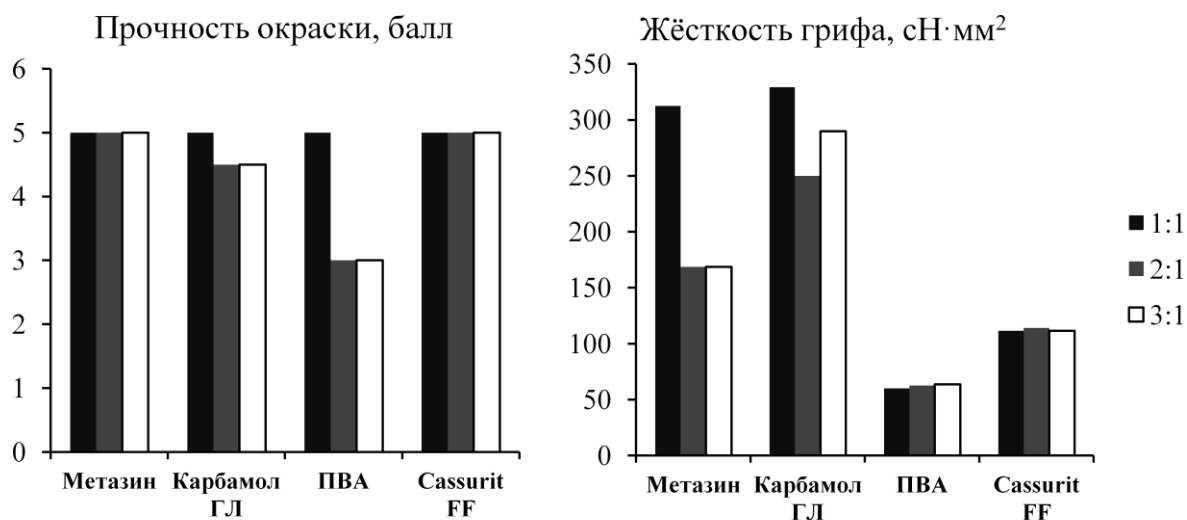


Рисунок 9 – Технические результаты упрочнения окрасок для Аквапола 12

Таблица 15 – Показатели прочности окрасок с применением различных соотношений полимеров в плёнках с дополнительными сшивающими агентами для Аквапола 21:

| Печатные композиции на основе: | Устойчивость окрасок к сухому трению, балл | Устойчивость окрасок к стирке, балл | Жёсткость при изгибе, сН·мм ² |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| А 21+Метазин (1:1) | 5 | 5/5 | 1535,0 |
| А 21+Метазин (2:1) | 5 | 5/5 | 714,3 |
| А 21+Метазин (3:1) | 5 | 5/5 | 544,7 |
| А 21+Карбамол ГЛ (1:1) | 5 | 4-5/5 | 951,6 |
| А 21+Карбамол ГЛ (2:1) | 5 | 4/5 | 677,9 |
| А 21+Карбамол ГЛ (3:1) | 4-5 | 4/5 | 567,1 |
| А 21+ПВА (1:1) | 5 | 5/5 | 94,3 |
| А 21+ПВА (2:1) | 4 | 4/3 | 111,5 |
| А 21+ПВА (3:1) | 3 | 3/3 | 87,7 |
| А 21+CassuritFF(1:1) | 5 | 5/5 | 139,3 |
| А 21+CassuritFF(2:1) | 5 | 5/5 | 218,3 |
| А 21+CassuritFF(3:1) | 5 | 5/5 | 139,3 |

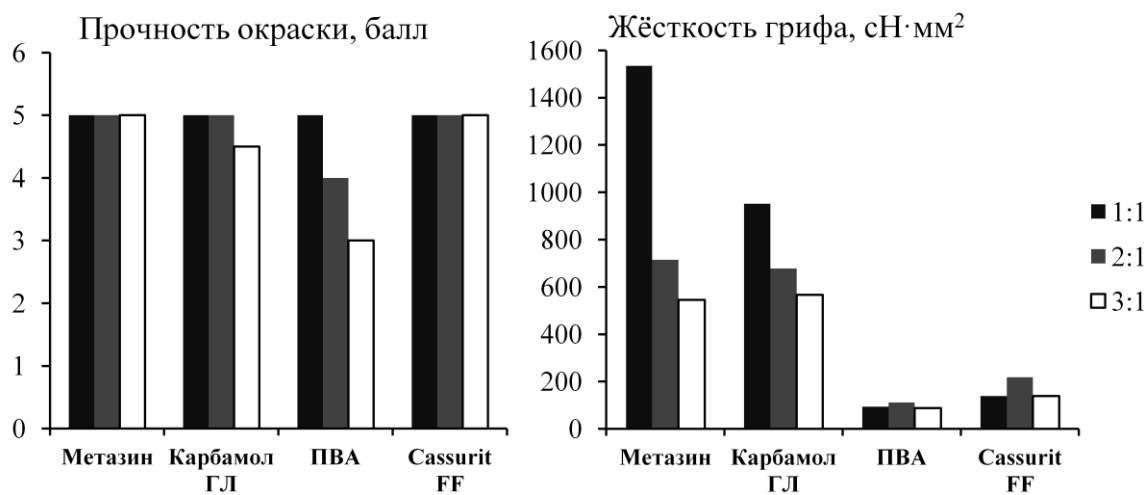


Рисунок 10 – Технические результаты упрочнения окрасок для Аквапола 21

Таблица 16 – Показатели прочности окрасок с применением различных соотношений полимеров в плёнках с дополнительными сшивающими агентами для Аквапола 23:

| Печатные композиции на основе: | Устойчивость окрасок к сухому трению, балл | Устойчивость окрасок к стирке, балл | Жёсткость при изгибе, сН·мм ² |
|--------------------------------|--|-------------------------------------|--|
| А 23+Метазин (1:1) | 5 | 5/5 | 87,6 |
| А 23+Метазин (2:1) | 5 | 5/5 | 87,6 |
| А 23+Метазин (3:1) | 5 | 5/5 | 86,2 |
| А 23+Карбамол ГЛ(1:1) | 5 | 4-5/5 | 47,4 |
| А 23+Карбамол ГЛ(2:1) | 5 | 4/5 | 47,6 |
| А 23+Карбамол ГЛ(3:1) | 4-5 | 4/5 | 42,1 |
| А 23+ПВА (1:1) | 5 | 5/5 | 26,3 |
| А 23+ПВА (2:1) | 4 | 4/3 | 28,8 |
| А 23+ПВА (3:1) | 3 | 3/3 | 28,4 |
| А 23+CassuritFF(1:1) | 5 | 5/5 | 91,6 |
| А 23+CassuritFF(2:1) | 5 | 5/5 | 86,3 |
| А 23+CassuritFF(3:1) | 5 | 5/5 | 103,4 |

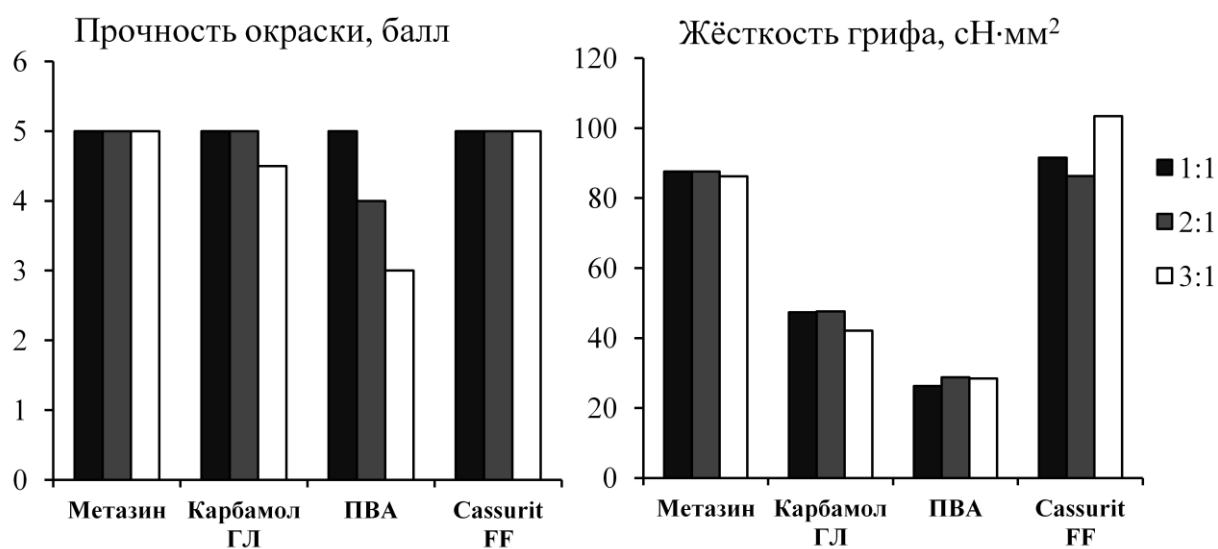


Рисунок 11 – Технические результаты упрочнения окрасок для Аквапола 23

Эксперимент проведен также в отсутствии ПУ полимера, при индивидуальном использовании метазина, карбамола ГЛ, ПВА, при этом также проанализированы показатели жёсткости окрасок (табл. 17).

Таблица 17 – Оптимальные результаты качества печати с дополнительными сшивающими агентами

| Связующие вещества | EI, сН·мм ² | Связующие вещества | EI, сН·мм ² | Связующие вещества | EI, сН·мм ² |
|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| Метазин | 568,6 | Карбамол ГЛ | 789 | ПВА | 86,3 |
| A12+M(3:1) | 168,7 | A12+K(2:1) | 249,9 | A12+ПВА(1:1) | 60,1 |
| A21+M(2:1) | 544,7 | A21+K(3:1) | 567,1 | A21+ПВА(1:1) | 94,3 |
| A23+M(3:1) | 86,2 | A23+K(3:1) | 42,1 | A23+ПВА(1:1) | 26,3 |

Наилучший результат при отсутствии смягчителя показал Аквапол 23 со всеми сшивающими агентами, в том числе и с ПТРС. По-видимому, пленка ПУД настолько хрупкая, что образцы, напечатанные с данной компонентой имеют очень мягкий гриф и эластичную поверхность (см. табл. 16). Если в случае Акваполов 12 и 21 импортный катализатор сшивки положительно влияет на мягкость грифа в сравнении с использованием ПТРС, то в случае Аквапола 23 наоборот, наблюдается повышение значений рассматриваемого показателя. Дисперсии Акваполов 12 и 21, по-видимому, сами образуют не достаточно мягкие пленки, так как в их случае общей закономерности роста или падения жесткости с введением сшивающих агентов не наблюдается.

Важно отметить (рис. 9, 10, 11), что влияние на жесткость добавления дополнительных сшивающих агентов различно для каждой дисперсии. Введение метазина и карбамола ГЛ повышает показатель жесткости запечатываемого материала. ПВА также как и дисперсии является пленкообразующим веществом, которое дополнительно увеличивает адгезию отпечатка к волокну, при этом дает более мягкий гриф, по сравнению с применяемыми сеткообразующими ПТРС.

Из исследованных дополнительных сшивающих агентов эффективно применение ПВА, присутствие которого в краске позволяет получить и прочные и наиболее мягкие отпечатки, причем с ростом его концентрации в композиции жесткость не то, что повышается, она либо не изменяется, либо снижается. Помимо модификации ПУД остаётся задача удешевления рецептур, поэтому использование ПВА ещё и экономически выгодно.

Результаты эксперимента показали, что при печатании с традиционными сеткообразующими связующими (индивидуально) наблюдается повышенная жёсткость грифа и снижение эластичности покрытий. Препарат Аквапол 21 желательно все-таки использовать в качестве добавки, но не в качестве пленкообразующего вещества, так как показатели жесткости высокие, особенно с применением метамина и карбамола ГЛ. Такие показатели приемлемы лишь для печати по техническому текстилю.

Исходя из полученных результатов, можно сделать заключение, что наличие в рецептуре водных ПУД марки «Аквапол» улучшает эластичность отпечатков, а в некоторых случаях (Аквапол 23) позволяет получать чрезвычайно мягкие отпечатки, близкие по значению мягкости грифа к показателям исходных материалов. Основную нагрузку по закреплению к текстильному материалу отпечатка, несут дополнительные сшивающие агенты, но как ясно из опыта, при их индивидуальном использовании наблюдаются высокие показатели жесткости. Отсюда следует вывод, что применяемые ПУД, позволяя повысить качественные показатели, некоторым образом улучшают и эксплуатационные характеристики за счет специфического строения и структуры этого вида полимеров.

Из полученных результатов в данной серии опытов следует, что показатели жёсткости или мягкости грифа в некоторых случаях остаются неудовлетворительными для пигментной печати, поэтому целесообразно добавление в рецептуру умягчающего вещества. Как известно, мягчители для пигментной печати делятся на два типа: инертные и образующие поперечные сшивки [125]. В нашем случае в дальнейшем эксперименте будет использован мягчитель Принтофикс Вайхмакер НР, это специальный мягчитель для пигментной печати не только не снижает устойчивость окраски к сухому трению, а напротив, повышает ее за счёт создания гладкой скользящей поверхности [125].

Дальнейшие исследования проводили с выбранными соотношениями Акваполов 12, 21, 23 и ПВА в соотношении (1:1). Композиции на основе этих полимеров нежелательно использовать для тканей одежного, бельевого и детского

ассортимента с большой площадью печати, так как напечатанные ткани будут содержать некоторое количество формальдегида.

Исходя из данных табл.13 п.3.2.2, видно, что Аквапол 11 и Аквапол 15 проявляют наилучшие свойства связующих веществ, поэтому, не требуют применения дополнительных сшивающих агентов. Единственным дополнением к применению Аквапол 15 является соблюдение срока годности, т.к. использование его позже рекомендуемых сроков приводит к некачественным по прочности показателям печати, либо требует повышения концентрации полимера (до 250 г/кг). Следующие разделы были посвящены другим печатно-техническим показателям для исследуемых композиций.

В результате проведенных опытов, определён наиболее рекомендуемый состав пигментных печатных композиций на основе водных ПУД отечественного производства. Сравнивая компонентный состав предлагаемых композиций с традиционным водным пигментным составом, видно, что за счет введения ПУ составляющей снижен расход текстильно-вспомогательных веществ, роль которых могут выполнять ПУД, можно избежать применения формальдегидсодержащих препаратов и получать прочные и мягкие отпечатки.

Традиционный водный пигментный состав, г/кг:

| | |
|------------------------------|---------|
| Пигмент ТП | х |
| Связующее вещество | 120 |
| Диоктилфталат(пластификатор) | 40 |
| Предконденсат ТРС | 80 |
| Катализатор | 10 |
| Загустка | до 1000 |

Предлагаемый состав на основе Аквапола 11 (15), г/кг:

| | |
|---------------------------|---|
| Пигмент | х |
| Аквапол 11(15) | 150-180 (в зависимости от конц. пигмента) |
| Загуститель (Lutexal HEF) | 10-15 |
| Мягчитель | 20 |
| Вода | до 1000 |

Предлагаемый состав на основе Акваполов 12 (21, 23), г/кг:

| | |
|--------------------------|---------|
| Пигмент | х |
| Аквапол 12 (21,23) | 90 |
| ПВА | 90 |
| Загуститель(Lutexal HEF) | 15 |
| Мягчитель | 20 |
| Вода | до 1000 |

В таких количественных соотношениях связующих компонентов обеспечено прочное закрепление отпечатков на текстильном материале.

3.2.4 Влияние типа связующего на колористические параметры печати при использовании совместимых и несовместимых составов

Влияние типа связующего на колористические показатели, а также совместимость его с веществом загустителя не менее важный фактор, который нужно учитывать при внедрении новых компонентов в состав печатных красок. Для адекватного обоснования выбора полимеров, пригодных для печати проведен сравнительный анализ цветовых характеристик и определены общие цветовые различия для композиций на основе исследуемых полимеров в смеси с акриловым (Lutexal HEF) и ПУ загустителями: отечественный – Лапрол ДЗ и импортный – Rheovis PU. Для наиболее полного исследования колористических свойств печатные краски приготовлены с применением трех различных пигментов.

Цветовые характеристики образцов, напечатанных пигментами Minerprint Royal Blue (Minerva, Италия), Red Texprint TI.6N и Olive Green Texprint TCM (Eurotext, Испания) в составе композиций на основе ПУ связующих представлены в табл. 18, 19, 20. Основные из них: координаты цвета L, a, b, где L – светлота. Также представлены значения цветового различия по светлоте (ΔL) и общее цветовое различие (ΔE), величины, характеризующие интенсивность окраски (K/S – функция ГКМ), а также светлота для изнаночной стороны напечатанного

текстильного материала (Лизн.), характеризующая степень проникновения краски на изнаночную сторону.

Анализируя полученные данные, можно сделать следующие выводы: образцы, напечатанные композициями на основе ПУ загустителей, как отечественного, так и импортного производства светлее эталонных (с применением акрилового загустителя) для всех марок ПУ связующих и смесей с дополнительными сшивающими агентами. Окраски менее насыщенные (значение $\Delta K/S < 0$). Общее цветовое различие для всех полимеров значимо, разница в цвете для пигмента Minerprint Royal Blue воспринимается наиболее значимо.

Таблица 18 – Влияние природы связующего и загустителя, а также их совместимости на колористические свойства образцов, на примере пигмента Minerprint Royal Blue

| Цветовые характеристики | Загуститель | Связующее | | | | |
|-------------------------|-------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| | | Акв.11 | Акв.12 +ПВА | Акв.15 | Акв.21 +ПВА | Акв.23+ ПВА |
| Светлота L, % | Lutexal HEF | 44 | 30 | 33 | 33 | 47 |
| | Лапрол ДЗ | 51 | 50 | 53 | 50 | 51 |
| | Rheovis PU | 53 | 49 | 52 | 48 | 53 |
| ΔL , % | Лапрол ДЗ | 7 | 20 | 20 | 17 | 4 |
| | Rheovis PU | 9 | 19 | 19 | 15 | 6 |
| a | Lutexal HEF | -13 | 11 | 1 | 1 | -10 |
| | Лапрол ДЗ | -27 | -22 | -27 | -28 | -9 |
| | Rheovis PU | -24 | -20 | -15 | -22 | -26 |
| b | Lutexal HEF | -52 | -61 | -56 | -57 | -56 |
| | Лапрол ДЗ | -42 | -46 | -42 | -39 | -58 |
| | Rheovis PU | -43 | -47 | -52 | -35 | -40 |
| ΔE | Лапрол ДЗ | 20,3 | 41,4 | 37,2 | 38,1 | 4,6 |
| | Rheovis PU | 18,1 | 38,9 | 26,8 | 35,2 | 23,4 |
| Интенсивность, K/S | Lutexal HEF | 5,70 | 4,20 | 7,36 | 4,10 | 4,00 |
| | Лапрол ДЗ | 2,52 | 2,34 | 3,13 | 2,01 | 1,85 |
| | Rheovis PU | 4,10 | 3,30 | 4,00 | 3,44 | 3,48 |
| $\Delta K/S$ | Лапрол ДЗ | -3,18 | -1,86 | -4,23 | -2,09 | -2,15 |
| | Rheovis PU | -1,6 | -0,9 | -3,36 | -0,66 | -0,52 |
| Лизн., % | Lutexal HEF | 69 | 54 | 58 | 55 | 71 |
| | Лапрол ДЗ | 70 | 76 | 74 | 64 | 71 |
| | Rheovis PU | 68 | 76 | 70 | 76 | 73 |

Таблица 19 – Влияние природы связующего и загустителя, а также их совместимости на колористические свойства образцов, на примере пигмента Red Texprint TI.6N

| Цветовые характ-ки | Загуститель | Связующее | | | | |
|--------------------|------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| | | Акв.11 | Акв.12 +ПВА | Акв.15 | Акв.21 +ПВА | Акв.23+ ПВА |
| Светлота L,% | Lutexal HEF | 43 | 44 | 44 | 45 | 44 |
| | Лапрол ДЗ | 47 | 48 | 47 | 46 | 47 |
| ΔL | Лапрол ДЗ | 4 | 4 | 3 | 1 | 3 |
| a | Lutexal HEF | 67 | 69 | 69 | 70 | 69 |
| | Лапрол ДЗ | 72 | 73 | 72 | 71 | 72 |
| b | Lutexal HEF | 58 | 59 | 59 | 60 | 59 |
| | Лапрол ДЗ | 60 | 59 | 60 | 60 | 60 |
| ΔE | Лапрол ДЗ | 6,7 | 5,7 | 4,4 | 1,0 | 4,4 |
| Интенсивность, K/S | Lutexal HEF | 12,91 | 13,30 | 14,17 | 11,52 | 13,72 |
| | Лапрол ДЗ | 10,65 | 9,66 | 10,39 | 8,64 | 7,23 |
| $\Delta K/S$ | Лапрол ДЗ | -2,26 | -3,64 | -3,78 | -2,88 | -6,49 |

Таблица 20 – Влияние природы связующего и загустителя, а также их совместимости на колористические свойства образцов, на примере пигмента Olive Green Texprint TCM

| Цветовые характ-ки | Загуститель | Связующее | | | | |
|--------------------|------------------|--------------|----------------|--------------|----------------|----------------|
| | | Акв.11 | Акв.12 +ПВА | Акв.15 | Акв.21 +ПВА | Акв.23+ ПВА |
| Светлота L,% | Lutexal HEF | 8 | 4 | 8 | 7 | 14 |
| | Лапрол ДЗ | 8 | 12 | 10 | 13 | 14 |
| ΔL | Лапрол ДЗ | 0 | 8 | 2 | 6 | 0 |
| a | Lutexal HEF | -21 | -12 | -15 | -19 | -31 |
| | Лапрол ДЗ | -15 | -31 | -27 | -30 | -27 |
| b | Lutexal HEF | 12 | 6 | 6 | 10 | 16 |
| | Лапрол ДЗ | 6 | 15 | 13 | 16 | 13 |
| ΔE | Лапрол ДЗ | 8,5 | 22,5 | 14,0 | 13,9 | 5,0 |
| Интенсивность, K/S | Lutexal HEF | 11,52 | 12,91 | 17,53 | 13,72 | 16,87 |
| | Лапрол ДЗ | 10,65 | 10,65 | 11,22 | 6,97 | 11,22 |
| $\Delta K/S$ | Лапрол ДЗ | -0,87 | -2,26 | -6,31 | -6,75 | -5,65 |

Для зелёного пигмента общее цветовое различие значимо, ΔE лежит в пределах от 5-22.5, для красного пигмента различие между образцами менее

заметно, и составляет от 1-6.7 единиц. Если оценивать насколько влияют на цветовые характеристики марки ПУ связующих, можно заметить, что наиболее интенсивные окраски характерны для Аквапола 15. При этом образцы, напечатанные с применением дополнительного сшивающего агента несколько менее интенсивные, чем образцы с применением чистого Аквапола 15 и практически не уступают по цветовым характеристикам образцам с применением Аквапола 11. Исходя из этого можно заключить, что ПУД Аквапол 12, 21, 23 совместимы с рекомендуемым дополнительным сшивающим агентом – ПВА.

Мищенко А.В. [41] считает, что основной причиной снижения интенсивности окрасок в пигментной печати является усиление несовместимости полимеров и фазовой неоднородности образуемой плёнки, что имеет место при произвольной замене в печатном составе одного полимера другим, изменении соотношения полимеров в композициях и нарушении режима сушки напечатанной ткани. Снижение скорости сушки способствует увеличению мутности плёнок, что приводит к усилению рассеяния света и снижению интенсивности окрасок.

В нашем случае можно предположить, что снижение интенсивности связано с тем, что в данной работе исследуемые компоненты либо малосовместимы, тем самым формируют недостаточно прозрачные пленки, либо совместимы по природе, и не создавая друг для друга конкуренции, не оказывают влияния на структуру пленки и, следовательно, на коэффициент отражения и интенсивность цвета. В случае же конкурирующих полимеров, акриловых загустителей в смеси с ПУ связующими, по-видимому, происходят физико-механические (физико-химические) процессы, вызывающие некоторое изменение в структуре пленки печатной краски, что, возможно, и повышает интенсивность окрасок. В работе [91] уже были доказаны положительные свойства, сообщаемые препаратами Аквапол 11 и 21 при ламинировании тканей технического назначения. Там это связывают с различием в процессе распределения пигмента на стадии смешения его с полимером, а затем и с механизмом фиксации пигмента в полимере. Также, предполагается, что на интенсивность отпечатков влияет степень дисперсности

полимеров, входящих в состав. Со снижением степени дисперсности полимеров увеличивается интенсивность.

Исследуемые дисперсии имеют следующие характеристики дисперсности:

для Аквапола 11: 50-70 % частиц с размером $< 100\text{нм}$;

для Аквапол 12: $>90\%$ - с размером $< 20\text{нм}$;

для Аквапола 15: 80-90% - с размером $< 50\text{нм}$;

для Аквапол 21: $>90\%$ - с размером $< 60\text{нм}$.

для Аквапол 23: около 50% - с размером $<100\text{нм}$

По представленным данным ясно, что наиболее крупнодисперсными являются Аквапол 11 и 23, что в некоторой степени согласуется с данными по цветовым характеристикам.

В целом, окраски как для ПУ, так и для акриловых загустителей интенсивные, значения абсолютных величин составляют от 7-17,5 единиц.

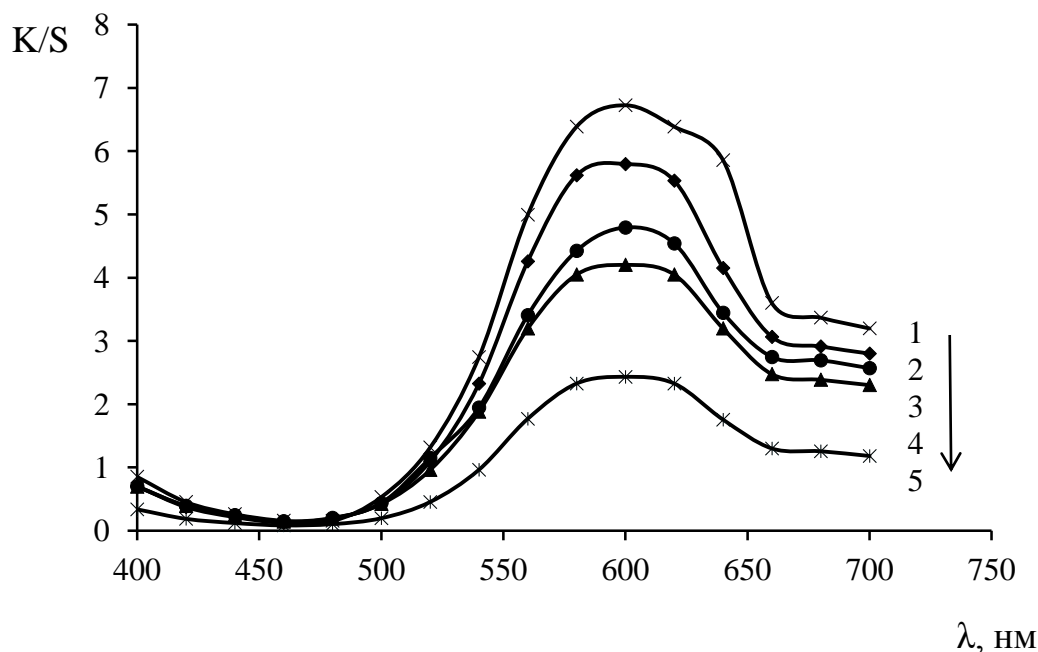
Таким образом, зная некоторые особенности поведения ПУД с тем или иным загустителем, можно спрогнозировать колористический результат, получаемый при печати. Это позволяет с уверенностью рекомендовать новые препараты в пигментной печати с акриловыми загустителями, широко применяемыми на сегодняшний день.

При этом, помимо влияния на интенсивность окрасок, данные системы могут обеспечить достаточные печатно-технические результаты, что уже на данном этапе эксперимента доказывается показателями проникновения краски на изнаночную сторону. Исходя из данных табл. 18, анализируя значения величин Лизн., можно сделать вывод, что степень проникновения краски для ПУ загустителя лучше, чем для отпечатков на основе акрилового. Конечно, в некоторой степени, этот параметр зависит от светлоты лицевой стороны, но также, возможно, этот факт объясним специфическим поведением в смеси ПУ загуститель – связующее, о чем будет сказано ниже.

Для более детального анализа колористических свойств систем, и оценки совместимости компонентов изучены оптические свойства напечатанных тканей

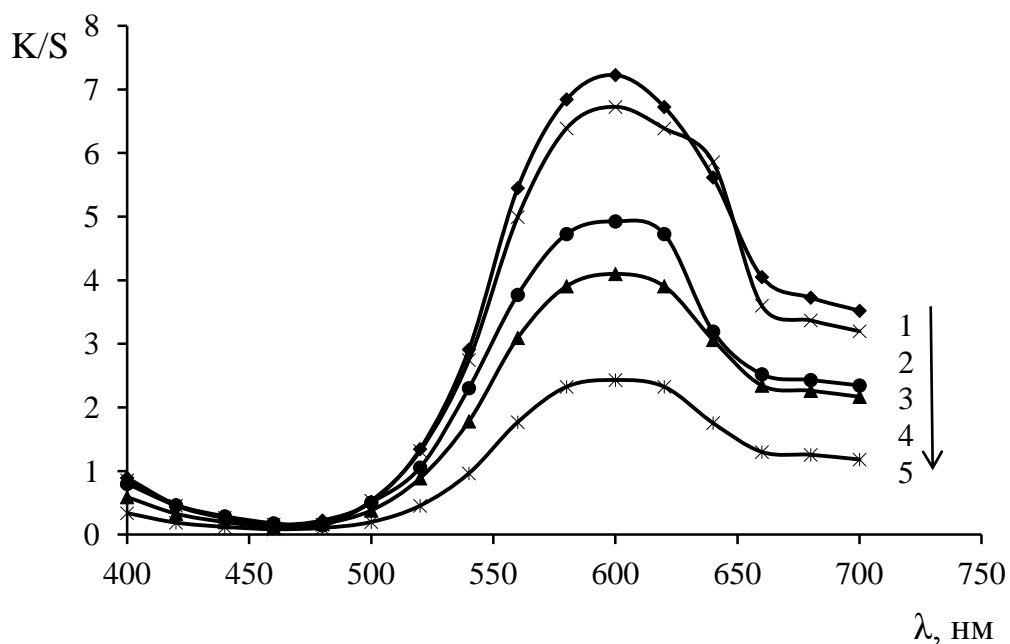
спектрофотометрическим методом. Значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ), соответствующие определенным величинам коэффициентов отражения определяли с помощью таблиц [129].

Так как цветовые различия зависят от природы загустителя (как можно заметить из данных табл. 18, 19, 20), и по-прежнему остается актуальным внедрение отечественного сырья в текстильное производство, проведен сравнительный анализ спектров отражения для композиций на основе различной природы загустителей с заменой связующих импортного производства на Акваполы 11 и 15. Построены спектры отражения на примере пигмента Minerprint Royal blue, где значения коэффициентов отражения приведены к функции ГКМ. Основные результаты представлены на рис. 12, 13.



- 1 – Helizarin binder ET 95 (акрил.) + Lutexal HEF;
- 2 – Аквапол 11(ПУ)+ Lutexal HEF;
- 3 – Аквапол 11(ПУ) + Манутекс RS;
- 4 – Аквапол 11(ПУ) + Rheovis PU;
- 5 – Tubicoat RU 80(ПУ) + Rheovis PU

Рисунок 12 – Спектры отражения пигмента Minerprint Royal blue на хлопчатобумажной ткани при использовании ПУ связующего отечественного производства Аквапол 11 в импортных композициях



- 1 – Аквапол 15(ПУ)+ Lutexal HEF;
- 2 – Helizarin binder ET 95 (акрил.) + Lutexal HEF;
- 3 – Аквапол 15(ПУ) + Манутекс RS;
- 4 – Аквапол 15(ПУ) + Rheovis PU;
- 5 – Tubicoat RU 80 (ПУ) + Rheovis PU

Рисунок 13 – Спектры отражения пигмента Minerprint Royal blue на хлопчатобумажной ткани при использовании ПУ связующего отечественного производства Аквапол 15 в импортных композициях

Анализ спектров свидетельствует о воздействии на показатели окрасок совместимости компонентов в сторону повышения интенсивности при использовании полимера Аквапол 15 как с ПУ, так и с акриловым загустителем. С применением Аквапола 11 интенсивность повышается в случае ПУ загустителя. В общем виде оба ПУ связующих совместимы с различными импортными загустителями, интенсивность отпечатков для всех композиций достаточно высокая.

3.3 Оценка реологического поведения печатных композиций на основе полиуретановых связующих в смеси с различными загустителями

Анализ вышеизложенных экспериментов позволил выбрать из серии отечественных ПУД объект дальнейших исследований, а конкретно дисперсии Аквапол 11 и 15. При оптимальном применении этих композиций достигаются высокие технические результаты пигментной печати. По результатам опытов, именно данные композиции, не требуя упрочнения окрасок, проявляют как оптимальные прочностные свойства, так и высокие качественные показатели: дают яркие и интенсивные окраски, а также совместимы с различными по природе загустителями. При этом ПУД Аквапол 15 является наиболее экологически чистым продуктом, не содержащим органических растворителей [130].

Известно, что качество печатного рисунка определяется в большей степени реологическими характеристиками печатных красок. На следующем этапе эксперимента на основе изучения реологического поведения систем подобраны оптимальные соотношения исследуемых дисперсий с загустителями различной природы. Данный эксперимент проводился с целью возможности использования отечественных препаратов ПУ природы вместо дорогостоящих импортных аналогов при создании пигментных композиций. Также важным критерием оценки пригодности стало подтвердить совместимость связующих ф. Макромер и импортных загустителей, широко используемых на отделочных предприятиях.

Составы представляют собой композиции известных фирм-производителей печатных красок, а также композиции с заменой связующих на отечественные ПУ препараты Аквапол 11 и Аквапол15 (150г/кг), табл. 21.

Таблица 21 - Исследуемые печатные составы:

| № | Печатные композиции на основе: | | Описание |
|----|--------------------------------|-----------------------------|--|
| | связующее | загуститель | |
| 1 | Helizarin ET 95 (ф. BASF) | Lutexal HEF (ф. BASF) | акриловые полимеры ф. BASF |
| 1а | Аквапол 11 (ф.Макромер) | Lutexal HEF (ф. BASF) | композиция с заменой связующего |
| 1б | Аквапол 15 (ф.Макромер) | Lutexal HEF (ф. BASF) | композиция с заменой связующего |
| 2 | Tubicoat Ru 80 (ф.СНТ) | Rheovis PU (ф. BASF) | полиуретановые полимеры |
| 2а | Аквапол 11 (ф.Макромер) | Rheovis PU (ф. BASF) | композиция с заменой связующего |
| 2б | Аквапол 15 (ф.Макромер) | Rheovis PU (ф. BASF) | композиция с заменой связующего |
| 3 | Politex PU/38 (ф.СePaTex) | Thickener N (ф.СePolTex) | смешанная композиция (ПУ связующее, акрил. загуститель) |
| 3а | Аквапол 11 (ф.Макромер) | Thickener N (ф.СePolTex) | композиция с заменой связующего |
| 3б | Аквапол 15 (ф.Макромер) | Thickener N (ф.СePolTex) | композиция с заменой связующего |
| 4а | Аквапол 11 (ф.Макромер) | Манутекс RS | композиция на основе альгинатного загустителя |
| 4б | Аквапол 15 (ф.Макромер) | Манутекс RS | композиция на основе альгинатного загустителя |
| 5 | - | - | композиция ф. Eurotext (эталон) |

Реологические измерения позволяют определить структурированность, вязкость, текучесть, степень тиксотропного восстановления структуры и другие печатно-технические показатели систем, способных к проявлению вязкого течения под влиянием внешних сдвиговых усилий.

Большинство печатных красок по своему реологическому поведению относятся к структурированным вязкоупругим жидкостям или телам, обладающим тиксотропными свойствами [78]. В условиях работы печатных машин напряжения сдвига, возникающие в красках, обычно достаточно высоки, и вызывают частичное разрушение их структуры. Это обстоятельство является причиной появления зависимости структурно-механических показателей от

условий деформирования (τ и γ). Такие зависимости называются реологическими кривыми [100, 105].

Ясно, что вязкость печатной системы зависит в большей степени от применяемого загустителя, каждый из которых требует индивидуального изучения. В связи с этим, проведено исследование реологического поведения составов различных заготовок с последовательным введением компонентов печатных красок (рис.14).

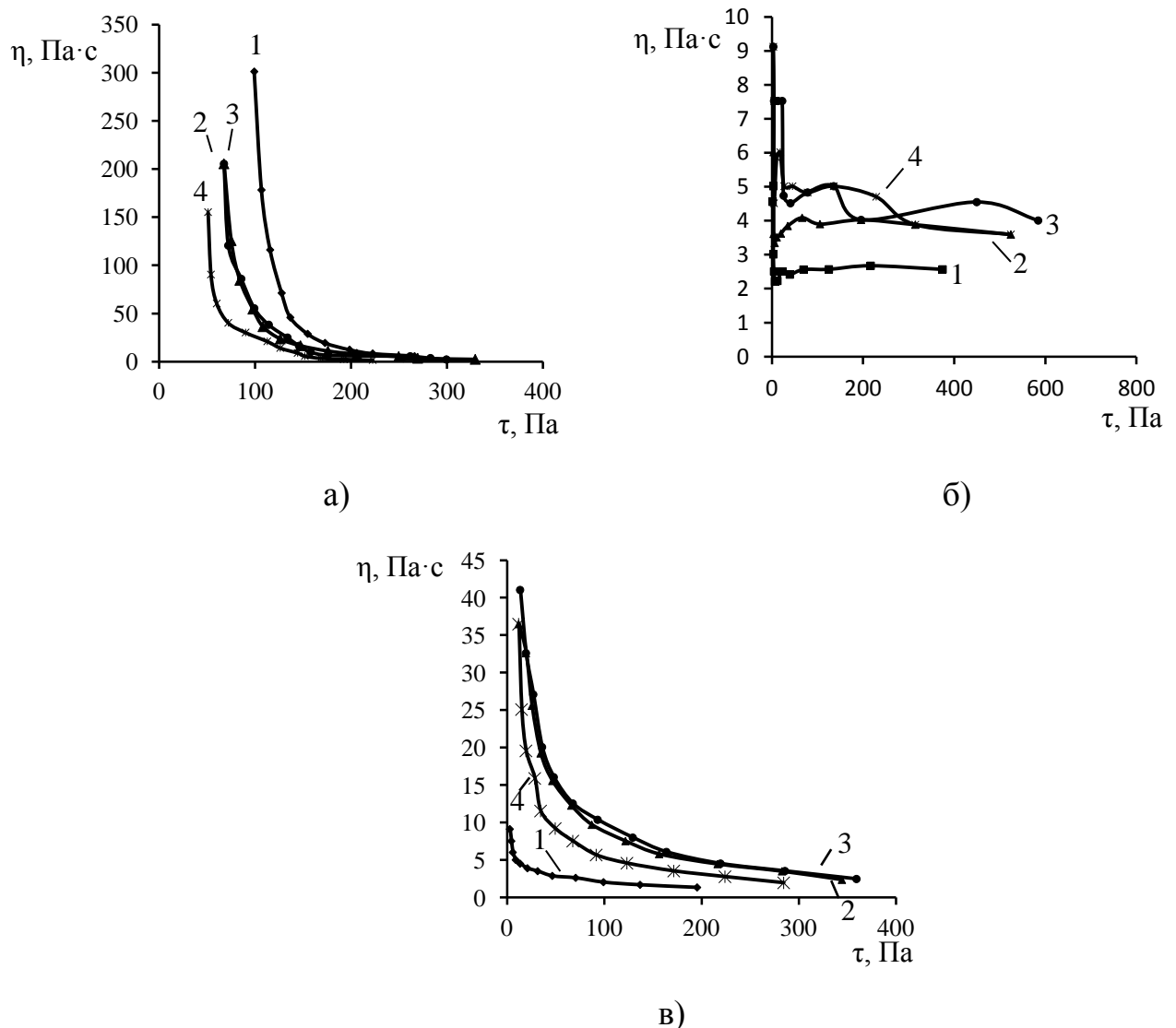


Рисунок 14 – Влияние компонентов печатной краски на реологическое поведение систем (1 – загуститель; 2 – загуститель + Аквапол 15; 3 – то же с введением мягчителя; 4 - то же с добавлением пимента), где а – загуститель Lutexal HEF, б – загуститель Rheovis PU, в – загуститель Манутекс RS

Также получены экспериментальные данные реологического поведения для широко используемой в производстве водной печатной краски ф. Eurotext, с помощью которой печатники получают качественные узорчатые расцветки по текстилю (рис. 15).

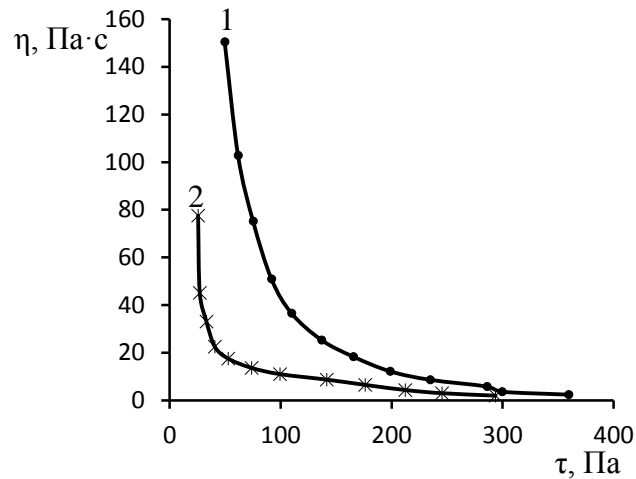


Рисунок 15 – Влияние компонентов печатной краски на реологическое поведение базы для пигментной печати ф. Eurotext, где 1 – водная база; 2 – водная база с добавлением пигмента

Таблица 22 – Влияние последовательного введения компонентов печатного состава на реологическое поведение систем

| Введение компонентов печатной краски | Загуститель | | | Водная база ф. Eurotext |
|--|------------------|------------------|--------------------|-------------------------|
| | Lutexal HEF (2%) | Rheovis PU (10%) | Манутекс RS (4,5%) | |
| Вязкость систем η , Па·с (при $\dot{\gamma}=5,4 \text{ с}^{-1}$) | | | | |
| Загустка | 28,71 | 2,23 | 3,9 | 25,36 |
| Загустка с введением Аквапола 15 | 23,41 | 3,62 | 12,26 | |
| То же с введением мягчителя | 24,80 | 4,74 | 12,54 | |
| То же с введением пигмента | 20,90 | 5,02 | 9,19 | 13,66 |

Как видно из представленных данных таблицы и реологических кривых, при последовательном введении компонентов печатной краски к веществу загустки композиции ведут себя по-разному.

В концентрированных растворах молекулы растворенного вещества взаимодействуют друг с другом. В растворах полимеров это взаимодействие приводит к резкому увеличению вязкости по сравнению с вязкостью чистых компонентов [100].

Для акрилового загустителя введение как ПУД, так и других компонентов не вызывает существенных изменений, вязкость сначала незначительно возрастает, затем, при введении пигмента несколько снижается. Для ПУ загустителя замечены несколько другие результаты, связанные с особенностью этого типа полимеров при взаимодействии с наполнителями. Изучая литературные данные и сопоставляя их с полученными результатами можно предположить, что введенные в ПУ добавки ухудшают качество растворителя, взаимодействуя со сложными группировками полимера, что способствует локализации сильных физических связей в области жестких фрагментов. Эти фрагменты в воде нерастворимы, и тем самым обеспечивают повышение вязкости системы (рис.14 (б)). Для альгинатного загустителя картина несколько другая: вязкость при добавлении Аквапола 15 увеличивается, по-видимому здесь влияние на реологию оказывает структура ПУД, далее при введении мягчителя изменения незначительны, добавление пигмента снижает значения вязкости, что характерно традиционному поведению природных загусток. Для импортной водной базы, представленной в качестве эталона, с введением пигмента также происходит снижение структурированности системы и падение вязкости.

Полученные результаты позволили достоверно оценить и подобрать оптимальные соотношения основных компонентов печатных красок на основе новых связующих (табл. 23), которые определяют качество получаемых отпечатков. При этом состав водной пигментной краски включает, г/кг: пигмент - X; связующее – 150; мягчитель – 20; вода – до 1000.

Таблица 23 – Оптимальные концентрации загустителей для исследуемых композиций (жирным шрифтом выделены композиции на основе ПУД)

| №к. | 1 | 1а | 1б | 2 | 2а | 2б | 3 | 3а | 3б | 4а | 4б |
|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Наименования компонентов | Helizarin ET 95 Lutexal HEF | Аквапол 11 Lutexal HEF | Аквапол 15 Lutexal HEF | Tubicoat Ru 80 Rheovis PU | Аквапол 11 Rheovis PU | Аквапол 15 Rheovis PU | Politex PU/38 ThickenerN | Аквапол11 Thickener N | Аквапол15 Thickener N | Аквапол 11 Манутекс RS | Аквапол 15 Манутекс RS |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| $C_{\text{заг.}}$, г/кг | 32 | 13-15 | 15 | 80 | 80-85 | 85 | 14-16 | 13-15 | 15 | 36 | 36 |
| $C_{\text{заг.}}$, % | 4 | 1,5-2 | 1,5-2 | 10 | 10 | 10 | 1,5-2 | 1,5-2 | 1,5-2 | 4,5 | 4,5 |

Как можно заметить, в основном, внедрение новых связующих веществ, не влияет на концентрационные изменения в составах, лишь в случае с загустителем Lutexal HEF можно считать, что достаточно использование меньшего количества загустителя для достижения необходимой вязкости и других реологических параметров, в чем можно убедиться, проанализировав данные табл. 24. Интересным представляются некоторые особенности при использовании Акваполов 11 и 15. Зная различия в их структурных особенностях (табл.12), (μ А11 значение динамической вязкости более высокое), для этой системы закономерно добавление загустителя в меньшем количестве.

Для анализа результатов реологических измерений полученные и рассчитанные по представленным в методической части формулам данные были сведены в таблицу, на основании которой осуществлялось построение реологических кривых.

В табл. 24 представлены основные реологические параметры систем. Характеристика реологического поведения печатных красок определялась следующими показателями: динамическая вязкость, степень тиксотропного восстановления, структурированность систем и индекс течения.

Таблица 24 – Основные реологические параметры систем для традиционных импортных композиций и композиций с заменой связующих на Акваполи 11 и 15, где η , Па·с – динамическая вязкость, Р,% - степень тиксотропного восстановления, Пс – степень структурированности, m – индекс течения

| № композиции | Основные компоненты печатных красок: загуститель и связующее | Реологические показатели | | | | | | | |
|--------------|---|--------------------------|------|-------|------|-------|-------|------|-----|
| | | η , Па·с | | Р, % | | Пс | | m | |
| | | для Акваполов 11 и 15 | | | | | | | |
| | | 11 | 15 | 11 | 15 | 11 | 15 | 11 | 15 |
| 1 | Акриловая печ.краска: Lutexal HEF (заг. ф. BASF) Helizarin ET95 (связ. ф. BASF) | 26,2 | | 100 | | 69,03 | | 0,3 | |
| 1а, 1б | Акриловая п.кр. с заменой связ. | 23,7 | 20,9 | 74,7 | 97,2 | 100,0 | 100,4 | 0,3 | 0,3 |
| 2 | ПУ печ.краска: Rheovis PU (заг.ф. BASF) Tubicoat Ru80 (связ.ф.СНТ) | 4,74 | | 99,2 | | 1,47 | | 14,2 | |
| 2а, 2б | ПУ п. кр. с заменой связ. | 5,30 | 5,02 | 105 | 102 | 1,22 | 1,54 | 14,9 | 8,8 |
| 3 | Смешанная п.кр.: Thickener N (заг.ф.Серолтех) Politex PU/38 (св.ф.Серолтех) | 16,7 | | 86,87 | | 99,11 | | 0,3 | |
| 3а, 3б | Смешанная п.кр. с заменой связ. | 15,6 | 13,4 | 105 | 99,5 | 94,7 | 98,8 | 0,2 | 0,2 |
| 4а, 4б | Манутекс RS Аквапол 11 (Аквапол 15) | 13,9 | 9,2 | 74,0 | 69,6 | 16,1 | 17,7 | 0,6 | 0,6 |
| 5 | Печ. краска ф. Eurotext (эталон) | 13,7 | | 122 | | 37,57 | | 0,7 | |

На рис. 16 представлены реологические кривые течения в координатах $\dot{\gamma}$ от τ , полученные в результате изменения касательных напряжений τ , определенных при различных значениях градиента скорости $\dot{\gamma}$ в интервалах, от 0,33 до 145,8 с^{-1} .

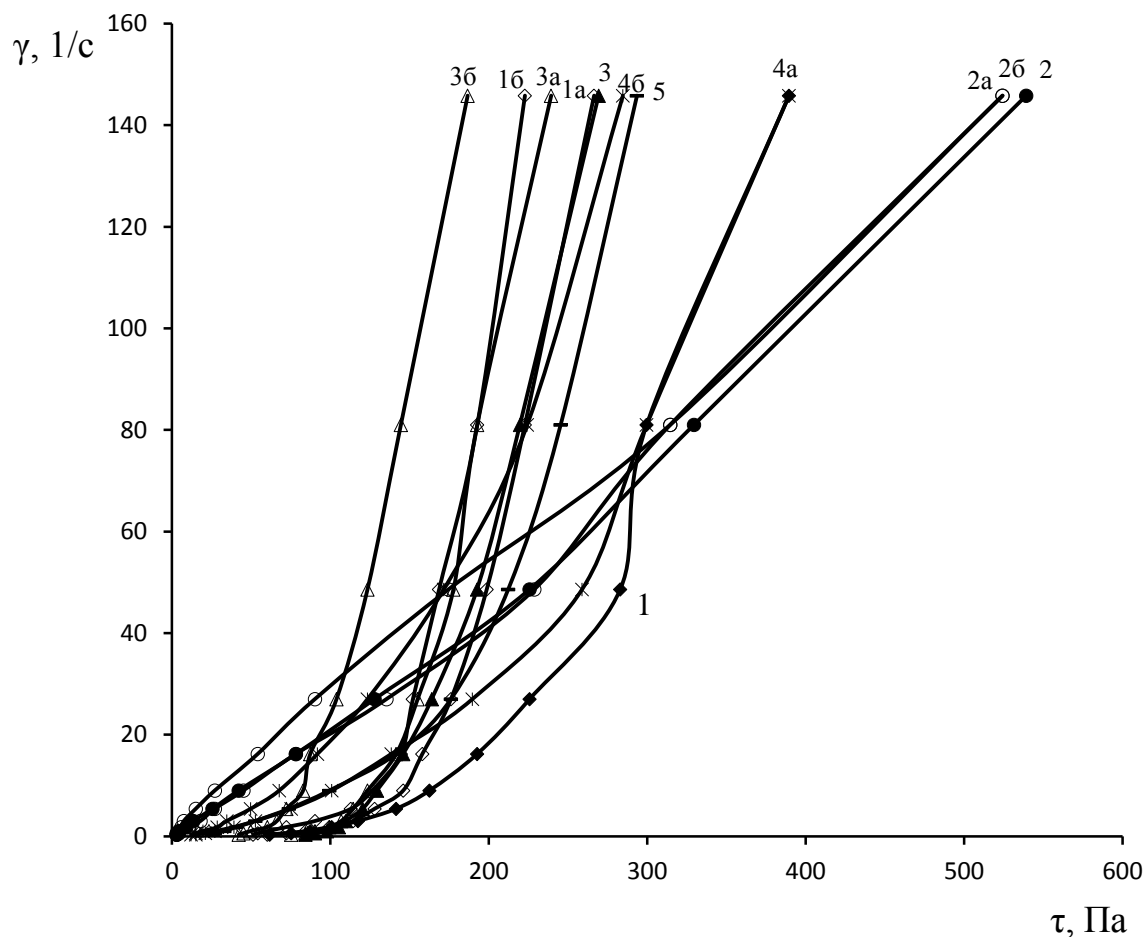


Рисунок 16 – Реологические кривые течения для исследуемых пигментных композиций

В данной системе координат анализ реологических зависимостей вязкого течения различных печатных составов показал, что структурное состояние и поведение печатных композиций на основе Аквапола 11 и 15 является сопоставимым с реологией традиционных композиций. Установлено, что печатные составы на основе Аквапола 11 и 15 представляют собой псевдопластичные жидкости с достаточно высокой текучестью, отличаются более низким значением динамической вязкости по сравнению с традиционными

композициями, но при этом имеют достаточно высокую динамическую устойчивость.

Для композиций на основе акрилового загустителя Lutexal HEF при замене импортного акрилового связующего на ПУД линии на графике смещаются в сторону уменьшения вязкости (1а и 1б), не изменяя своей реологической характеристики, т.е. система остается псевдопластической. Аналогично поведение систем для акрилового загустителя Thickener N. Для систем на основе ПУ загустителя при применении Аквапола 15 также происходит некоторое снижение вязкости (линия 2б), а с Акваполом 11 - увеличение, при этом все системы приобретают свойства пластического тела [131]. С применением Манутекса RS Аквапол 11 обеспечивает более высокие значения вязкости, чем Аквапол 15 в тех же концентрациях. Более наглядно поведение кривых при низких скоростях сдвига можно представить в логарифмической зависимости координат $\lg(\gamma)$ от $\lg(\tau)$ (рис. 17).

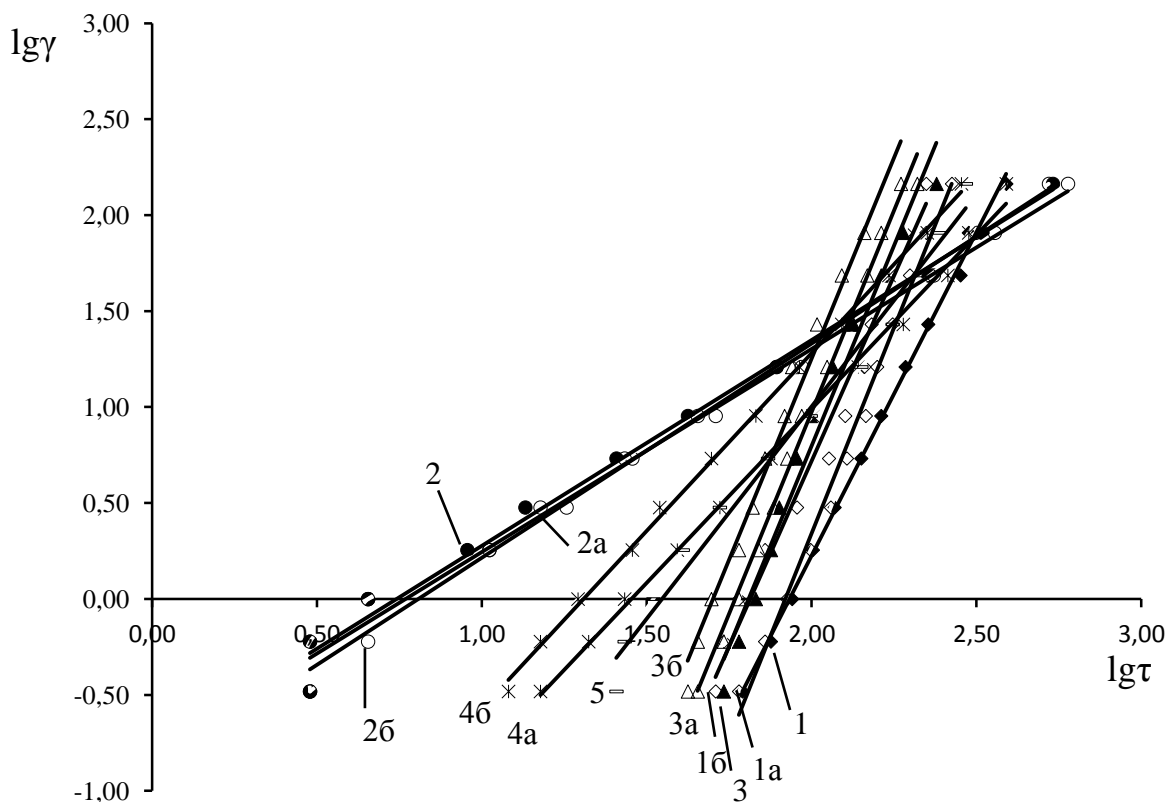


Рисунок 17 – Кривые течения исследуемых печатных композиций в логарифмических координатах

Все линии отсекают на оси напряжений отрезки, которые определяют предел текучести данных систем. Линии 1,1а,1б,3,3а,3б,4а,4б,5 демонстрируют больший предел текучести систем печатных красок, чем для ПУ загустителя (кривые 2,2а,2б).

На рис. 18, 19, 20, 21, 22 представлены экспериментальные данные в виде реологических кривых $\eta=f(\tau)$ (а также в логарифмических координатах) печатных композиций на основе загусток различной природы. Зависимость в данных координатах позволяет более наглядно оценить реологическое поведение систем и оценить их существенные различия.

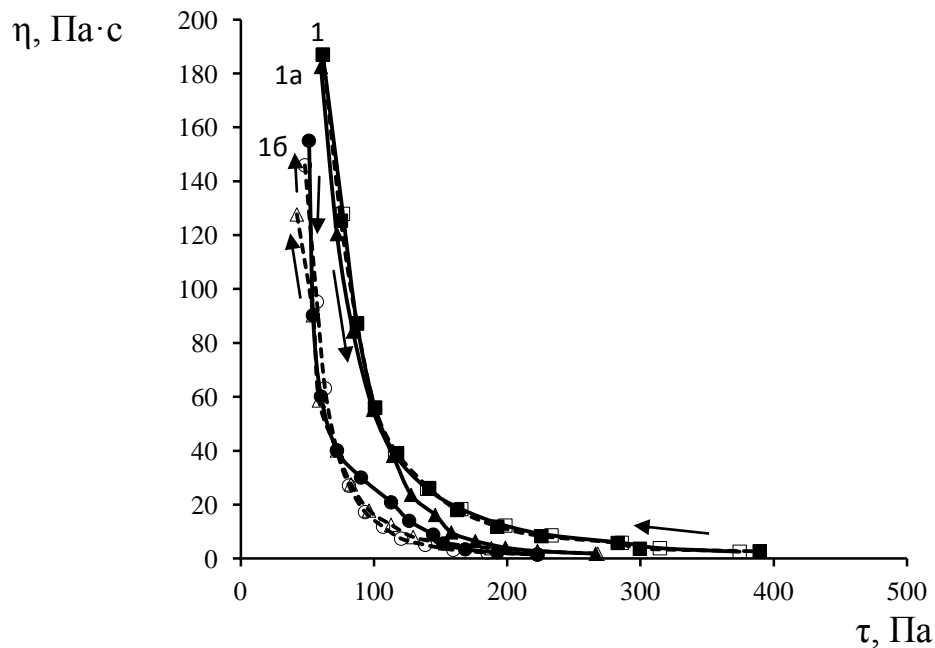


Рисунок 18 – Полные реологические кривые изменение вязкости печатных красок для композиций на основе акрилового загустителя Lutexal HEF в зависимости от напряжения сдвига

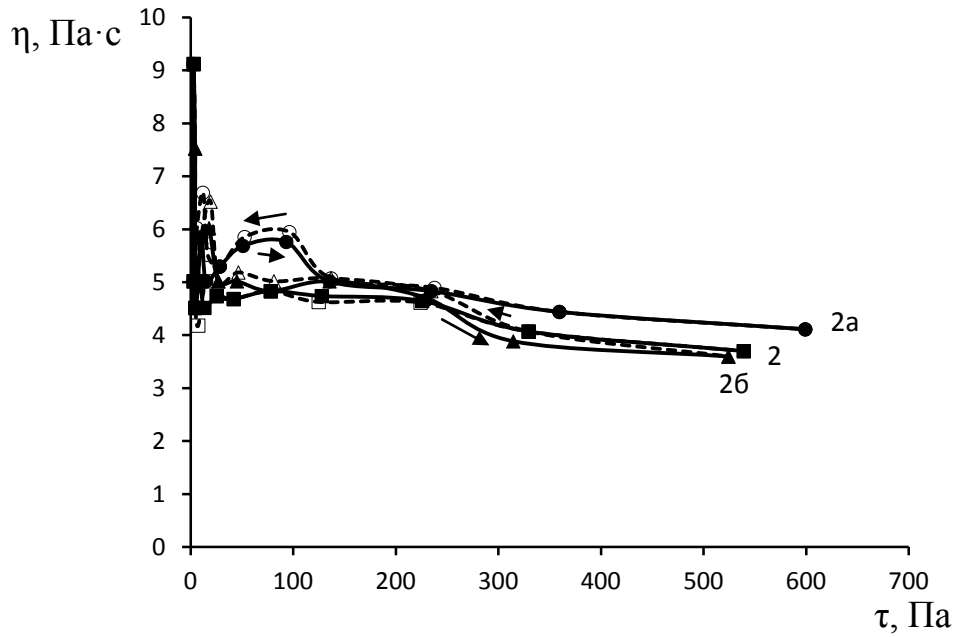


Рисунок 19 – Полные реологические кривые изменение вязкости печатных красок для композиций на основе ПУ загустителя Rheovis PU в зависимости от напряжения сдвига

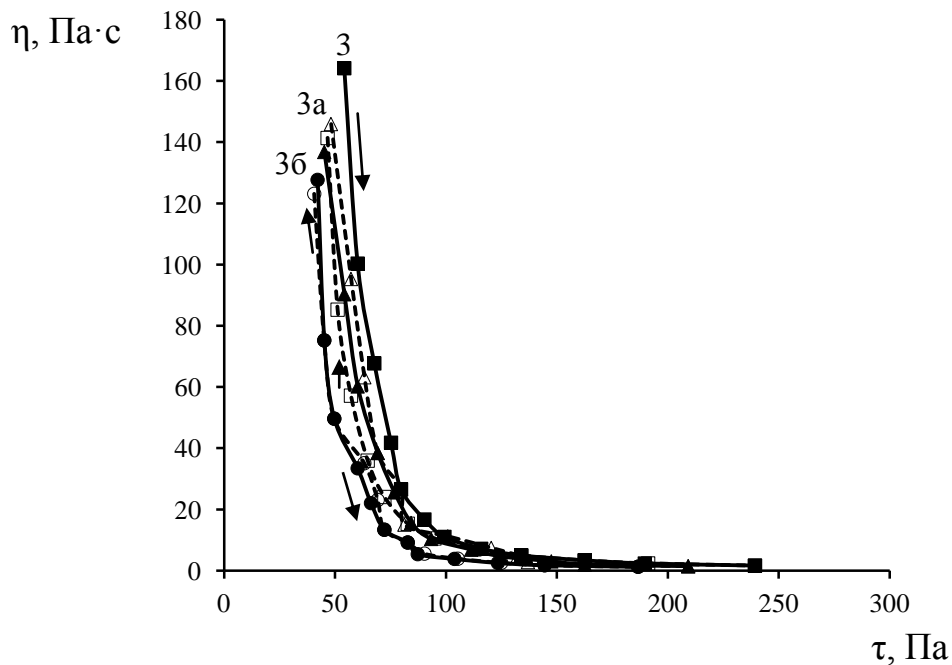


Рисунок 20 – Полные реологические кривые изменение вязкости печатных красок для композиций на основе акрилового загустителя Thickener N в зависимости от напряжения сдвига

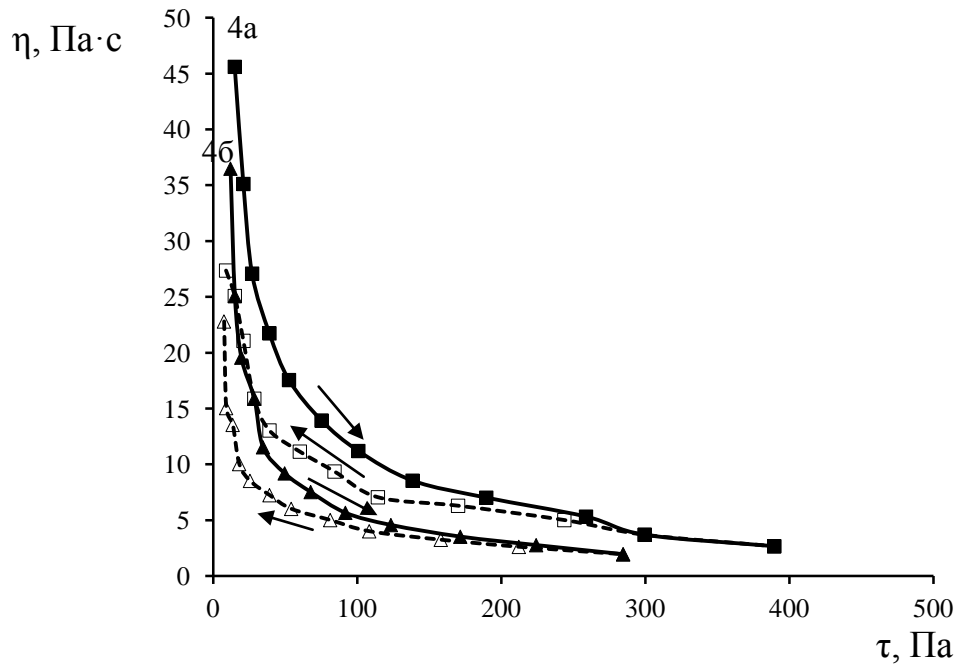


Рисунок 21 – Полные реологические кривые изменение вязкости печатных красок для композиций на основе альгинатного загустителя Манутекс RS в зависимости от напряжения сдвига

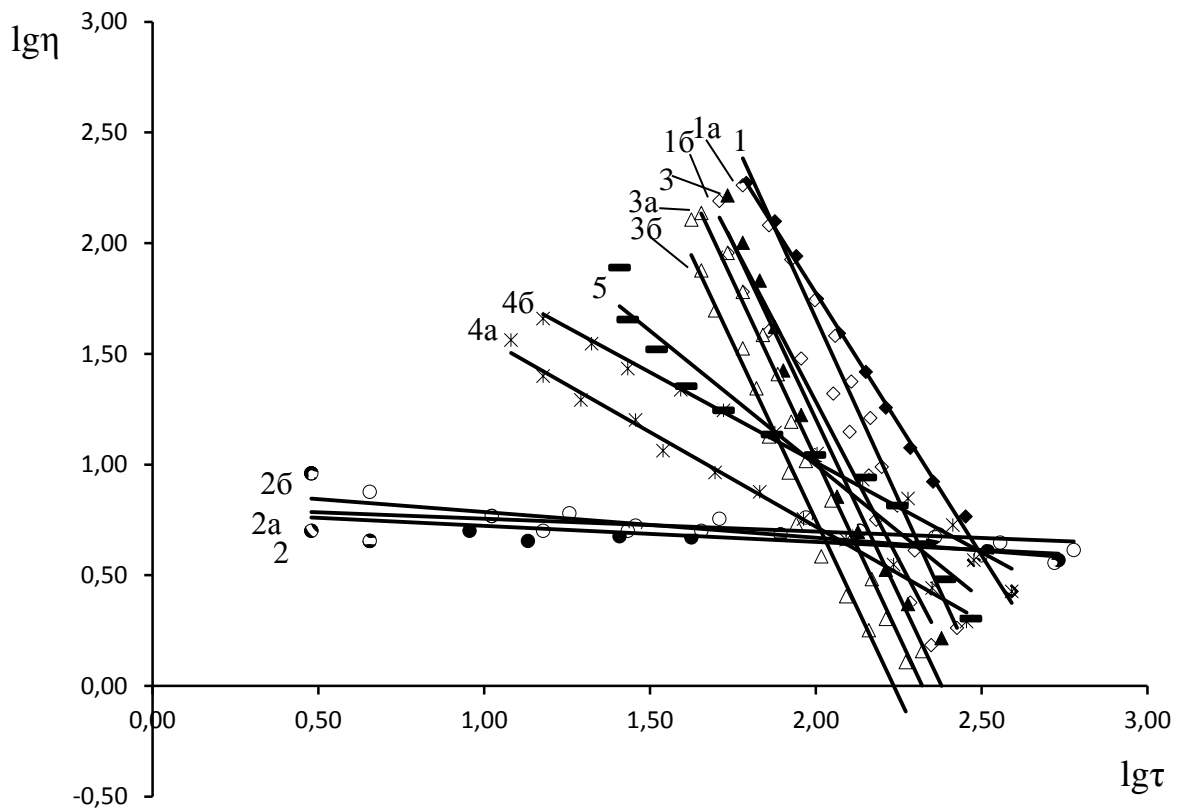


Рисунок 22 – Реологические кривые исследуемых печатных композиций в логарифмических координатах

Анализируя данные табл. 24 и рис. 18–22, важно отметить некоторые особенности систем. Для всех исследованных систем падение эффективной вязкости с ростом напряжения сдвига объясняется снижением энергии активации процесса вязкого течения, возможно, с учётом влияния на вязкость разрушения внутренней структуры [132]. Отсутствие петель гистерезиса у кривых отвечает практически полной тиксотропности изучаемых систем в данных интервалах изменения градиента скорости сдвига. Показатель степени тиксотропного восстановления (P) улучшается у составов с заменой связующего для загустителя Thickener N, для всех остальных печатных составов значения величины лежит в пределах от 75-100%, что является достаточно высоким показателем. Если степень более 100 % это говорит о том, что системы являются реопектическими [133] и обладают антитиксотропными свойствами (композиции №1, 2а, 2б, 3а, 5). Данным системам свойственно постепенное структурообразование при сдвиге. Также они имеют критическую величину сдвига, после превышения, которой восстановление структуры не происходит, а наоборот, имеет место ее разрушение. При этом замечено, что достаточно низким тиксотропным восстановлением отличается система на основе загустителя Манутекс RS, что говорит о низкой способности восстановления структуры после снятия механического напряжения.

Также важно отметить, что для ПУ загустителя Rheovis PU кривые значительно отличаются по поведению, нежели для акриловых, которые более близки по реологическому поведению к Манутексу RS - традиционному альгинатному загустителю. Как известно [134], структурированная загущенная система в начальный момент времени при малых напряжениях сдвига (в пределах закона Гука) ведет себя как гелеобразная с высокой вязкостью. При достижении некоторого значения сдвигового напряжения наступает область медленного вязкопластического течения – сдвиг осуществляется за счет флуктуационного процесса разрушения и последующего восстановления коагуляционных контактов. Дальнейшее увеличение сдвигового напряжения приводит к полному разрушению структуры дисперсной фазы.

Это поведение также называют «сдвиговым загущением» (к таким системам можно отнести ПУ загуститель), когда с ростом скорости сдвига, и, как следствие, напряжения, вязкость системы сначала незначительно снижается, затем, еще при малых значениях сдвигового напряжения в некоторых случаях незначительно возрастает, а в некоторых даже превышает значение вязкости покоя системы. Можно заметить по данным табл. 23 и 24, что у ПУ загустителя несколько ниже загущающий эффект, т.е. рекомендуемое количество твердого вещества загустителя требуется около 8-10%, а также менее структурированная система ($m > 1$). При этом, используя ПУ загуститель в меньших или больших концентрациях, чем рекомендуемая, система становится либо слишком жидкой, либо высоковязкой, с низкой текучестью, и не пригодна к использованию в качестве печатной краски. Несмотря на это, использование ПУ загустителя имеет свои преимущества, которые рассмотрены в следующих разделах.

Более подробное изучение поведения подобных систем стало интересным и актуальным на сегодняшний день, поэтому проведены дополнительные исследования реологического поведения с помощью новейшего оборудования, а конкретно, прибора «Rheoplus» - Реометр MCR ф. Anton Paar. Композиции приготовлены на основе дисперсии Аквапол 15. Получены данные тиксотропного теста, которые продемонстрированы на рис. 23.

Систему на основе Rheovis PU(A), у которой $G'' > G'$, можно описать как вязко - упругую жидкость, в которой превалирует вязкая составляющая. Систему на основе Lutexal HEF(B), у которой $G'' < G'$, можно описать как вязко – упругое тело, в которой превалирует упругая составляющая. Это объясняет некоторую разницу в поведении систем акрилового и ПУ загустителей. При этом система на основе ПУ загустителя меньше разрушается и более полно восстанавливается.

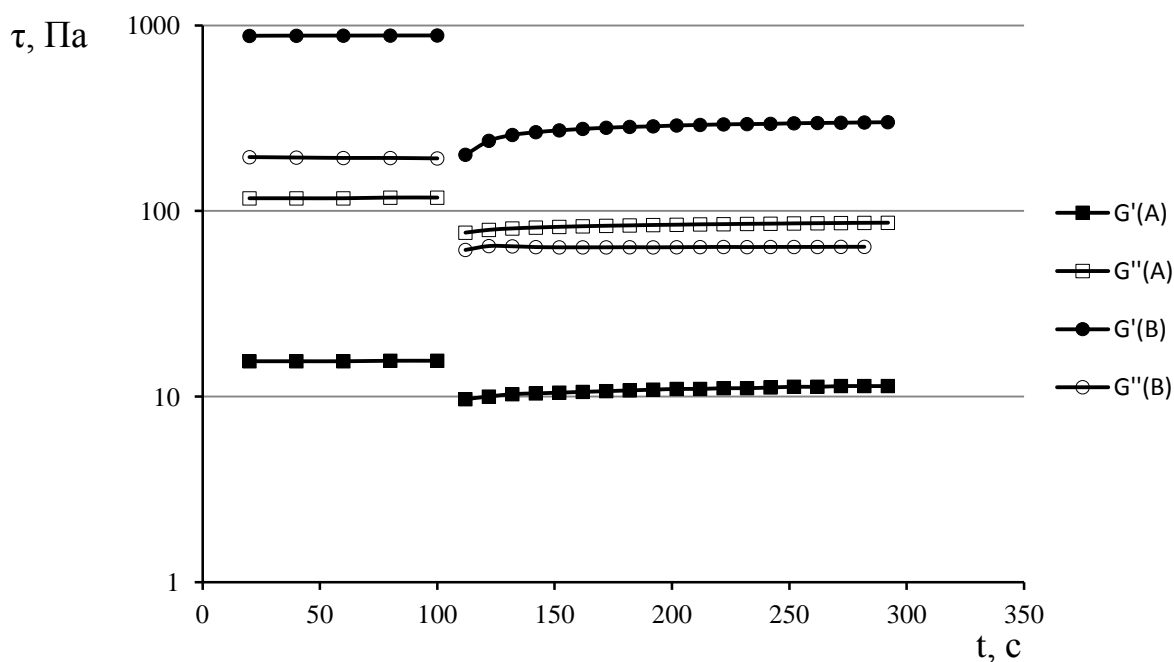


Рисунок 23 – Результаты тиксотропного теста для композиций на основе полиуретанового Rheovis PU(A) и акрилового Lutexal HEF(B) загустителей, где G' – упругая составляющая, G'' – вязкая составляющая

С практической точки зрения важно иметь сведения об изменении реологических свойств печатных красок в процессе их хранения. В соответствии с практикой работы красковарок продолжительность хранения печатных красок обычно не превышает 1-3 суток [135]. В ходе эксперимента время хранения после приготовления составляло 7 суток (с фиксацией реологических показателей в 1-ые, 3-ие и 7-ые сутки). Определялись следующие значения: вязкость ($\gamma=5,4 \text{ с}^{-1}$) степень структурированности (Пс), тиксотропного восстановления структуры (Р) и индекс течения (m). Результаты эксперимента представлены в табл. 25.

В основном все композиции с течением времени не претерпевают существенных изменений по реологическим параметрам. Заметно незначительное снижение степени тиксотропного восстановления у композиций на основе акриловых загустителей на 7 сутки, на 3-ие же все системы достаточно устойчивы и стабильны. Реопектические свойства в большей степени проявляются для ПУ загустителя. Высокие показатели остаются на допустимом для печати уровне для систем на основе акриловых загустителей и модифицированного альгинатного. Получены несколько иные значения основных реологических характеристик для

загустителя Rheovis PU, система с такими показателями можно отнести к одной из разновидностей неньютоновской жидкости, дилатантной жидкости. Как, отмечалось ранее, преимущественно при высоких скоростях сдвига такая краска будет удовлетворять требованиям печати.

Таблица 25 – Изменение реологических показателей печатных красок с течением времени (обозначения композиций см. в табл. 21)

| Реол-ие показ-ли | Сутки | Печатная композиция | | | | | | | | | | |
|---------------------|-------|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 1a | 1б | 2 | 2a | 2б | 3 | 3a | 3б | 4a | 4б |
| η , Па*с | 1 | 26,2 | 23,7 | 20,9 | 4,74 | 5,30 | 5,02 | 16,7 | 15,6 | 13,9 | 13,9 | 9,20 |
| | 3 | 36,2 | 24,2 | 21,2 | 3,34 | 6,41 | 5,30 | 18,4 | 17,3 | 21,5 | 18,9 | 5,29 |
| | 7 | 39,6 | 25,1 | 22,9 | 4,74 | 9,20 | 5,58 | 17,3 | 16,7 | 20,1 | 16,7 | 5,29 |
| P, % | 1 | 100 | 72,8 | 97,2 | 99,2 | 105 | 102 | 86,9 | 105 | 99,5 | 74,0 | 69,6 |
| | 3 | 95,4 | 100 | 100 | 100 | 92,0 | 96,0 | 101 | 99,7 | 86,2 | 80,7 | 86,3 |
| | 7 | 78,3 | 93,9 | 71,9 | 152 | 99,7 | 98,6 | 78,0 | 86,8 | 80,0 | 105 | 89,4 |
| Пс | 1 | 71 | 100 | 102 | 1,5 | 1,2 | 1,5 | 99 | 94 | 98 | 16 | 18 |
| | 3 | 81 | 100 | 95 | 2,3 | 0,7 | 0,8 | 117 | 106 | 98 | 67 | 7,6 |
| | 7 | 118 | 92 | 89 | 1,2 | 0,9 | 0,2 | 120 | 99 | 108 | 31 | 4,5 |
| m | 1 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 14 | 15 | 9 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,6 |
| | 3 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 15 | 17 | 19 | 0,3 | 0,3 | 0,4 | 1,8 | 1,8 |
| | 7 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 21 | 17 | 17 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,8 | 2,3 |

Из анализа представленных данных следует, что водные пигментные пасты на основе ПУ связующих практически полностью сохраняют реологические, а следовательно, и печатно-технические свойства в процессе хранения в течение 7 суток.

3.4 Исследование влияния наполнителей на структуру пленок полиуретановых дисперсий и взаимодействие их с волокном методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия позволяет получить детальную информацию о механизмах, протекающих в образце процессов, на уровне атомных групп [137]. В настоящей работе особый интерес представляло изучить влияние наполнителей

на структуру ПУ, их взаимодействие как с компонентами печатной краски, в том числе с пигментным красителем, так и с волокном.

С целью выяснения характера взаимодействий исследовали ИК-спектры пленок дисперсий Аквапола 11 и Аквапола 15, отлитых на целлофане, моделирующем в данном случае целлюлозное волокно. Целлофан выбран по причине того, что светорассеяние волокнистого материала велико и сильно бы искажало спектральные характеристики [113].

Химическое строение ПУ цепей и наличие различных функциональных групп определяют большие возможности для образования в ПУ межмолекулярных связей, в том числе водородных [31].

Полученные ИК-спектры ПУ пленок, как чистых, так и наполненных основными компонентами маточной композиции представлены на рис. 24 и 25: спектры ненаполненных образцов (рис.24 кривая 1 (Акв.11), рис. 25 кривая 2 (Акв. 15)), образцов на основе маточных составов (рис.24 кривая 3 (Акв.11), рис.25 кривая 4(Акв.15)).

Спектральный анализ смесей затруднен возможным взаимодействием между компонентами смесей, что проявляется в отклонениях центров и интенсивностей полос поглощения в суммарном спектре по сравнению со спектрами индивидуальных веществ [113]. Поэтому остановимся подробнее на более интенсивных полосах поглощения диаграммы, тем более, что существенных изменений спектров ненаполненных и наполненных пленок в диапазоне $400-1600\text{см}^{-1}$ не наблюдается. К тому же расшифровка в интервале $700-1600\text{см}^{-1}$ затруднена из-за сильного взаимодействия колебаний отдельных групп и связей, частоты которых располагаются в этой области.

В данном эксперименте целлофановая пленка, обработанная дисперсиями характеризуется интенсивной полосой поглощения для Аквапола 11 в области $3200-3400\text{см}^{-1}$ с максимумом 3300см^{-1} , для Аквапола 15 – в области $3220-3480\text{см}^{-1}$ с максимумом в 3347см^{-1} , относящимся к поглощению связанных валентных колебаний группы N–H, возмущенной водородной связью. Данная протонодонорная группировка в уретановой группе определяет возможности

водородного связывания, которое образуется при сдвиге полос поглощений валентных колебаний в сторону более низких частот, а как известно [31], большая часть N-H-групп участвует в водородных связях независимо от структуры самого полиуретана.

Осуществление в ПУ того или иного типа водородных связей зависит от жесткости молекулы, определяемой длиной олигомерного блока или цепочки гликоля, концентрации уретановых групп в цепи, густоты пространственной сетки, ограничивающей подвижность отрезков цепей между узлами химической сетки [31]. Однако нельзя сделать вывод о преимущественном образовании какого-либо определенного типа водородной связи, в ПУ они разнообразны.

Если в области $2800-3500\text{см}^{-1}$ идентифицировать спектры достаточно легко, то отличить сложно-эфирные, уретановые, аллофанатные и другие связи по колебаниям карбонила практически невозможно, так как одновременное наличие различных групп приводит к расширению полосы колебаний карбонильной группы [31].

У пленок покрытых ПУД имеются хорошо выраженные полосы поглощения в максимумах: 1540см^{-1} (Акв.11), который можно отнести к деформационному колебанию N-H группы, 1610см^{-1} (Акв.11), который можно отнести к мочевиной или амидной группе (карбонил), 1715см^{-1} (Акв.11), который можно отнести к уретановой группе (карбонил), 1745см^{-1} (Акв.11), которые можно считать полосами сложноэфирного фрагмента. Известно, что увеличение прочности окраски напечатанной ткани при использовании ПУ в качестве добавок происходит вследствие того, что участки цепи в ПУ состоят из фрагментов изоцианатов, содержащих группу $(-N=C=O)$, которая легко вступает во взаимодействие с большим количеством соединений. При наличии перечисленных групп могут возникать очень сильные межмолекулярные связи.

В спектрах наполненных ПУ произошли некоторые изменения, свидетельствующие о незначительном взаимодействии компонентов маточной композиции с ПУД. В интервале частот $3200-3500\text{см}^{-1}$ наблюдается широкая интенсивная размытая полоса поглощения у спектров с добавлением основных

компонентов маточной композиции. В сравнении с чистыми пленками полимеров наблюдается уширение связанных валентных колебаний NH-групп при 3300см^{-1} для Аквапола 11 и при 3345см^{-1} для Аквапола 15. К слову, ширина полосы поглощения зависит от того, сколько аналогичных структурных элементов, находящихся в неадекватных условиях, вносят вклад в данное нормальное колебание [113]. В области $1800\text{-}2800\text{см}^{-1}$ пленки не имеют четко выраженных полос поглощения. Сильные полосы поглощения наблюдаются в области $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$. Спектры поглощения обусловлены валентными колебаниями мочевиных групп C-N и N-H [137].

В области $1300\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ частотных сдвигов или перераспределений интенсивности полос не обнаружено, наиболее распознаваемые полосы поглощения спектров целлофановой пленки повторяются и у покрытой дисперсиями пленки. Можно заключить, что при адсорбции ПУ на поверхности целлюлозного волокна он фиксируется при помощи сил адгезии и межмолекулярных взаимодействий, а введение наполнителей, не нарушает этого взаимодействия.

Важным фактором является добавление в печатную композицию в качестве наполнителя пигментного красителя. Для анализа взаимодействий на уровне ИК-спектроскопии проанализированы спектры пигментированных пленок, полученных с помощью готовых печатных композиций на основе Акваполов (рис.26).

В результате введения наполнителя конфигурация ИК-спектра в целом не изменяется, единственное – интенсивность практически всех характеристических полос уменьшается, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярных связей. Если для пленок маточных композиций Аквапола 11 центр полосы поглощения находится в области 3300см^{-1} , а с добавлением пигмента не происходит смещения центра, то для Аквапола 15 есть некоторые изменения: незначительное смещение центра от 3350см^{-1} до 3355см^{-1} , что возможно связано с некоторым ослаблением водородных связей. Для Politexa PU/38 этот максимум находится в области 3345см^{-1} .

Характерные изменения в спектрах в сравнении с непигментированными пленками заметны в области 400-500 см^{-1} : появляются более интенсивные полосы поглощения в области 420-480 см^{-1} с максимумами для Аквапола 11 - 450 см^{-1} и для Аквапола 15 - 460 см^{-1} , что можно отнести к деформационным колебаниям гидроксильных групп. При этом для выбранного импортного связующего Politex PU/38 проведены аналогичные исследования, спектры которого практически идентичны спектрам наполненных пленок Акваполов (рис. 27).

В общем виде при введении пигмента существенных изменений в перераспределении интенсивности полос не происходит, согласно полученные данные с литературой, можно предположить, что для линейного ПУ характерно возникновение новых связей между ПУ и наполнителем, это приводит к незначительному ослаблению межмолекулярных связей пленок с субстратом, не оказывая существенного влияния на адгезию.

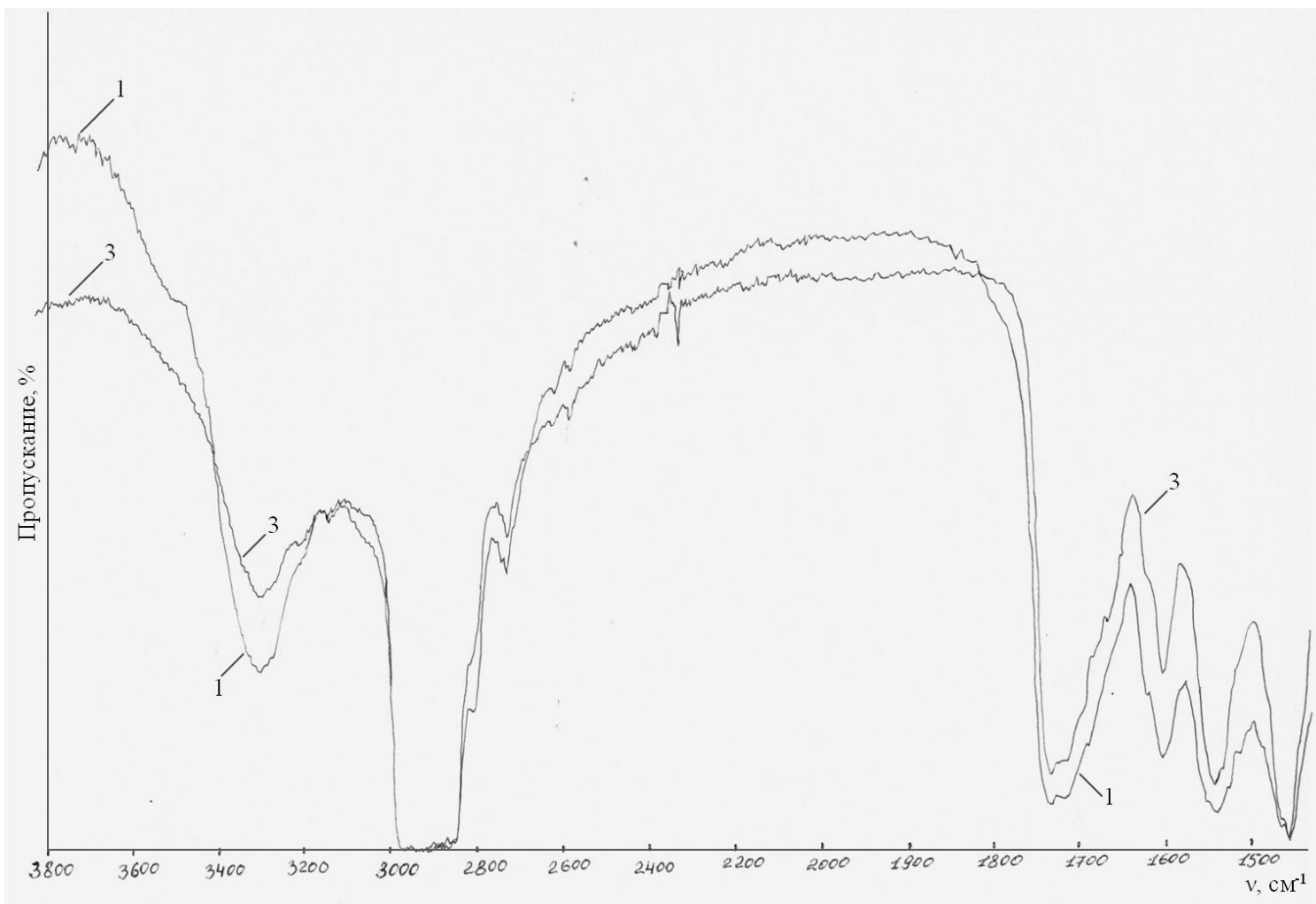


Рисунок 24 – ИК-спектры образцов пленок чистого Аквапола 11 (кривая 1) и маточной композиции на его основе (кривая 3)

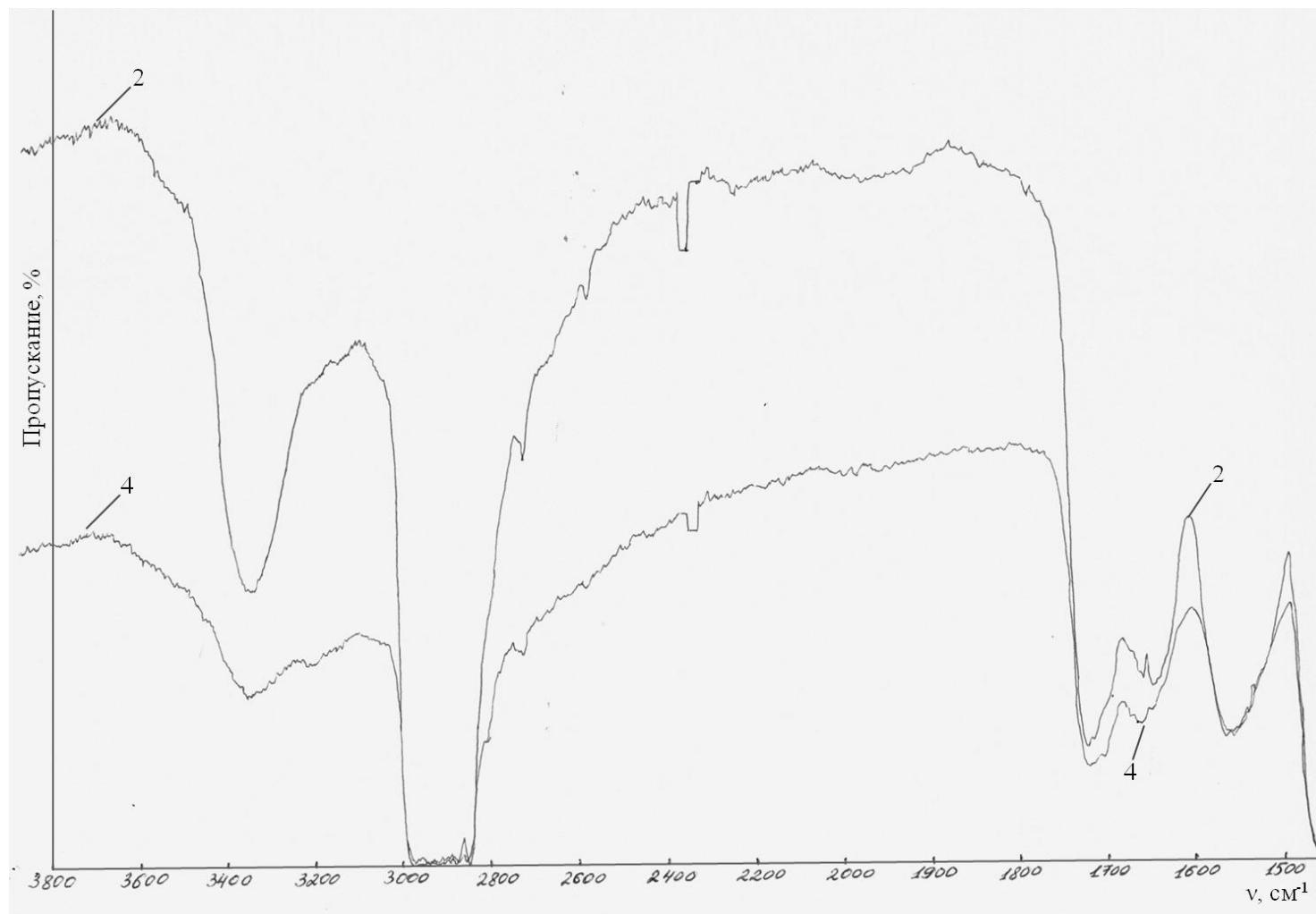


Рисунок 25 – ИК-спектры образцов пленок чистого Аквапола 15 (кривая 2) и маточной композиции на его основе (кривая 4)

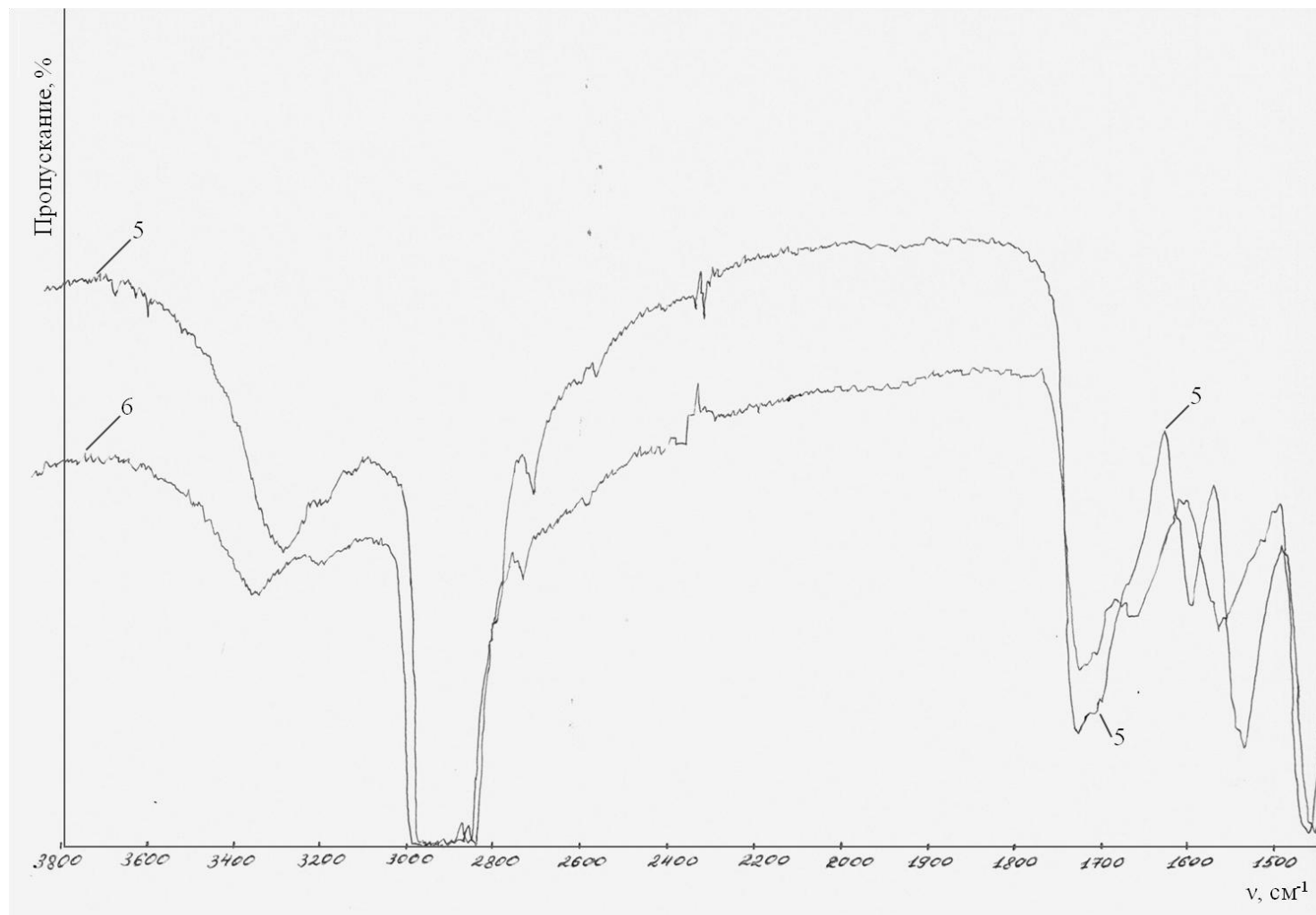


Рисунок 26 – ИК-спектры образцов наполненной пигментом композиции на основе Аквапола 11(кривая 5) и Аквапола 15 (кривая 6)

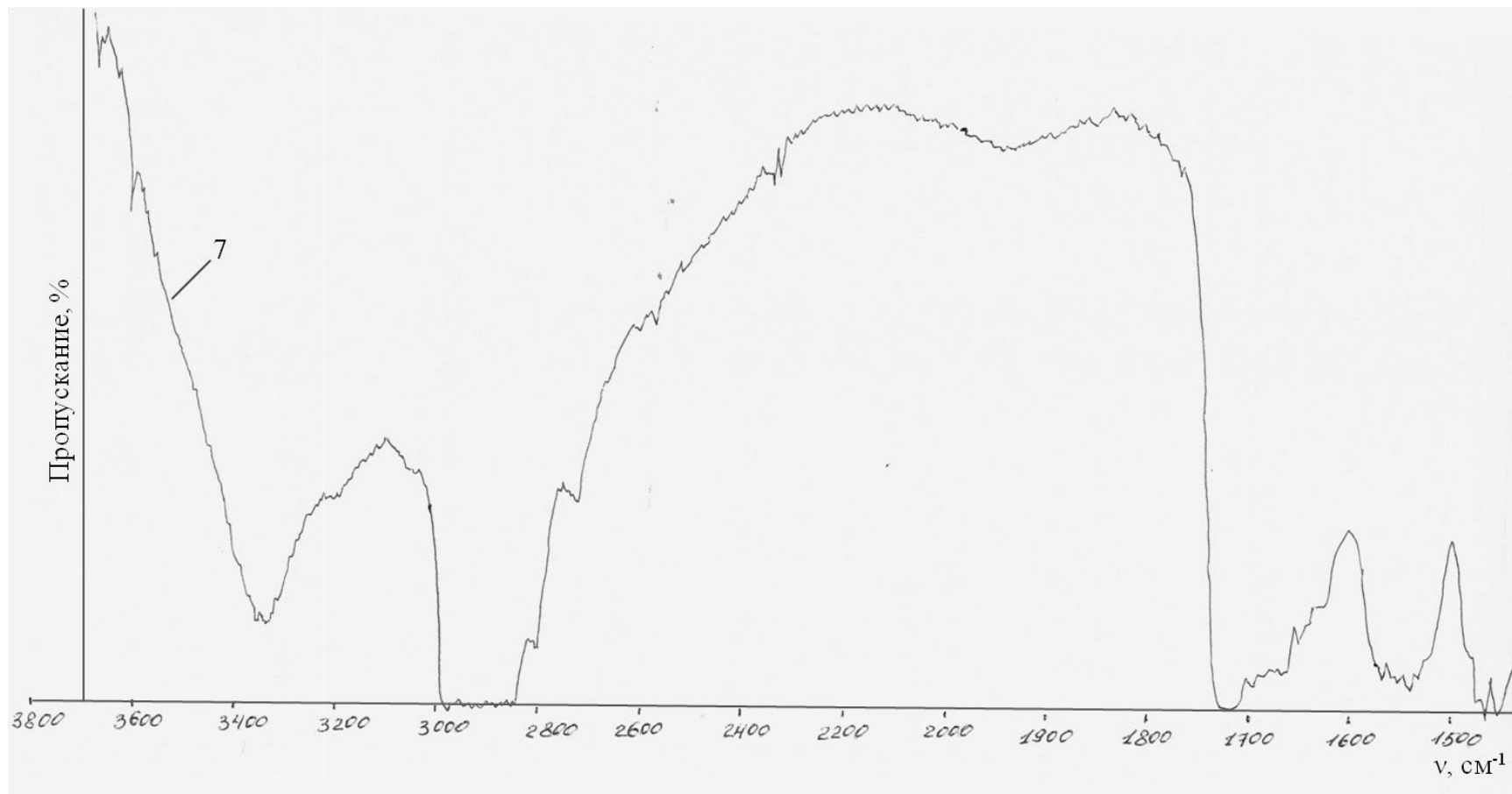


Рисунок 27 – ИК-спектр наполненной пигментом композиции на основе Politec PU/38 (кривая 7)

3.5 Исследование пленок на основе полиуретановых дисперсий с помощью термогравиметрического анализа (ТГА)

Информативным методом, получившим в последние годы достаточно большое распространение, является метод ТГА [138], который позволяет исследовать поведение полимеров в условиях неизотермического нагрева и определить основные характеристики процесса их термического распада. ПУ свойственна множественность температурных переходов с различной природой, и обусловлены они протеканием различных процессов. С помощью данного метода в работе представляло интерес изучить термическое поведение ПУД Аквапол 11 и 15, а также влияние компонентов, входящих в печатные композиции на их основе, на изменения, происходящие в пленках, образующихся на ткани, под действием температуры.

На рис. 28, 29, 30, 31 представлены интегральная и дифференциальная кривые потери массы полимеров. Дифференциальную кривую получают посредством электронного дифференцирования импульсов. Для рассматриваемых ПУД обнаружен целый ряд температурных переходов, три из которых целесообразно выделить.

Первая область незначительной потери массы (около 5%) для измельченной пленки ПУД Аквапол 11 лежит в интервале температур от 40°C до 225°C. Данный участок можно отнести к потере влаги. При повышении температуры снижение массы сильно возрастает. При температуре 350°C потеря массы становится значительнее и составляет 48,14 %. Этот участок можно связать с окислительными процессами, приводящими к внутренним перегруппировкам. Свыше 350°C происходит увеличение скорости термодеструкции образца, и также значительное снижение массы.

Для образца, полученного на основе Аквапола 11, наполненного основными компонентами печатной композиции (загустка, мягчитель, пигмент, вода) характерно несколько иное поведение кривых ТГ и ДТА. Существенным отличием в первую очередь является смещение пиков дифференциальных кривых, характеризующих температуры максимальной скорости деструкции образца. Если

для пленки Аквапола 11 в чистом виде такая температура составляет 407°C (это 3-ий участок потери массы от 370°C до 450°C) при максимальной скорости деструкции около $8\%/мин$, то для пигментированной пленки первый характерный пик соответствует 322°C со скоростью $6,77\%/мин$, а второй – 483°C со скоростью $4,65\%/мин$. Как видно из данных табл. 26, скорость деструкции пигментированной пленки несколько ниже показателей для чистой. При этом второй пик при сравнении с образцом чистого Акваполом 11 смещается в область повышенных температур. Вероятно, присутствие частиц загустки, мягчителя и особенно пигмента способствовало несколько позднему началу деструктивных процессов. Обращая внимание на данные табл. и согласуя их с ходом кривых ТГ и ДТА замечено, что при добавлении компонентов печатной композиции к ПУД при нагревании образцов до температуры 400°C происходит более значительное снижение массы, но после 400°C начинается замедление процесса термодеструкции, и уже потери массы для чистого Аквапола 11 значительнее, чем для наполненной композиции. Характерно, что полная деструкция пленки Аквапола 11 происходит при 600°C , а для пигментированной пленки потеря массы замедляется уже при 500°C , и еще при 600°C полной потери не происходит.

По кривым рис. 29 видно, что при термообработке 110°C 3 минуты влага из пигментированной пленки была удалена не полностью. При этом характерный пологий участок до 200°C , позволяет проводить термообработку таких систем в этой области без потери массы.

Рассматривая кривые ТГА для Аквапола 15 (рис. 30) и пигментированной пленки на его основе (рис. 31) можно отметить, что из трех участков снижения массы наиболее интенсивно происходит на втором участке, который лежит в области от 250°C до 375°C и характеризуется двумя пиками со скоростью, в два раза превышающей максимальную скорость деструкции образцов на основе Аквапола 11 (первый пик при температуре 324°C , $10,27\%/мин$, и второй пик при температуре 351°C , $16,39\%/мин$). Такие данные говорят о том, что пленки на основе Аквапола 15 при повышенных температурах достаточно быстро разрушаются, причем, при наличии всех компонентов пигментной композиции в

составе пленки, температура интенсивного разрушения понижается. Можно так же отметить, что при выбранных температурных значениях, представленных в табл. 26 потери массы для образцов на основе Аквапола 15 после 310°C превышают значения потерь для образцов на основе Аквапола 11. Если при 300°C для Аквапола 11 потеря массы составляет 30%, а для Аквапола 15 – 23%, то уже при 400°C картина меняется, и для Аквапола 11 потеря составляет 83%, а для Аквапола 15 – 96%. В то же время для пигментированных пленок Аквапола 15 максимальная скорость разложения снижается после 355°C, и замедляется потеря массы, по сравнению с чистыми пленками. При этом сближение температур полного разложения для обеих ПУД, показывает, что термическая обработка в основном одинаково влияет на деструкцию компонентов, образующих исследуемые пленки.

Таблица 26 - Данные термогравиметрического анализа пленок ПУД и печатных композиций на их основе, где V_{max} – скорость максимального разложения, T_{max} – температура максимального разложения

| Характеристика образца | | V_{max} , %/мин | T_{max} , °C | Потеря массы, % при T °C | | | | T °C полной термо-деструкции |
|------------------------|-------------------|-------------------|----------------|--------------------------|------|-------|-------|------------------------------|
| | | | | 150 | 250 | 350 | 450 | |
| Аквапол 11 | Чистая пленка | 8,34 | 407,44 | 1,73 | 8,66 | 48,14 | 86,83 | 596 |
| | Пигментир. пленка | 6,77 | 322,09 | 1,82 | 10,8 | 55,57 | 74,95 | >600 |
| Аквапол 15 | Чистая пленка | 16,39 | 351,75 | 0,95 | 6,46 | 71,21 | 98,46 | 596 |
| | Пигментир. пленка | 14,58 | 313,62 | 1,60 | 10,7 | 77,54 | 88,71 | >600 |

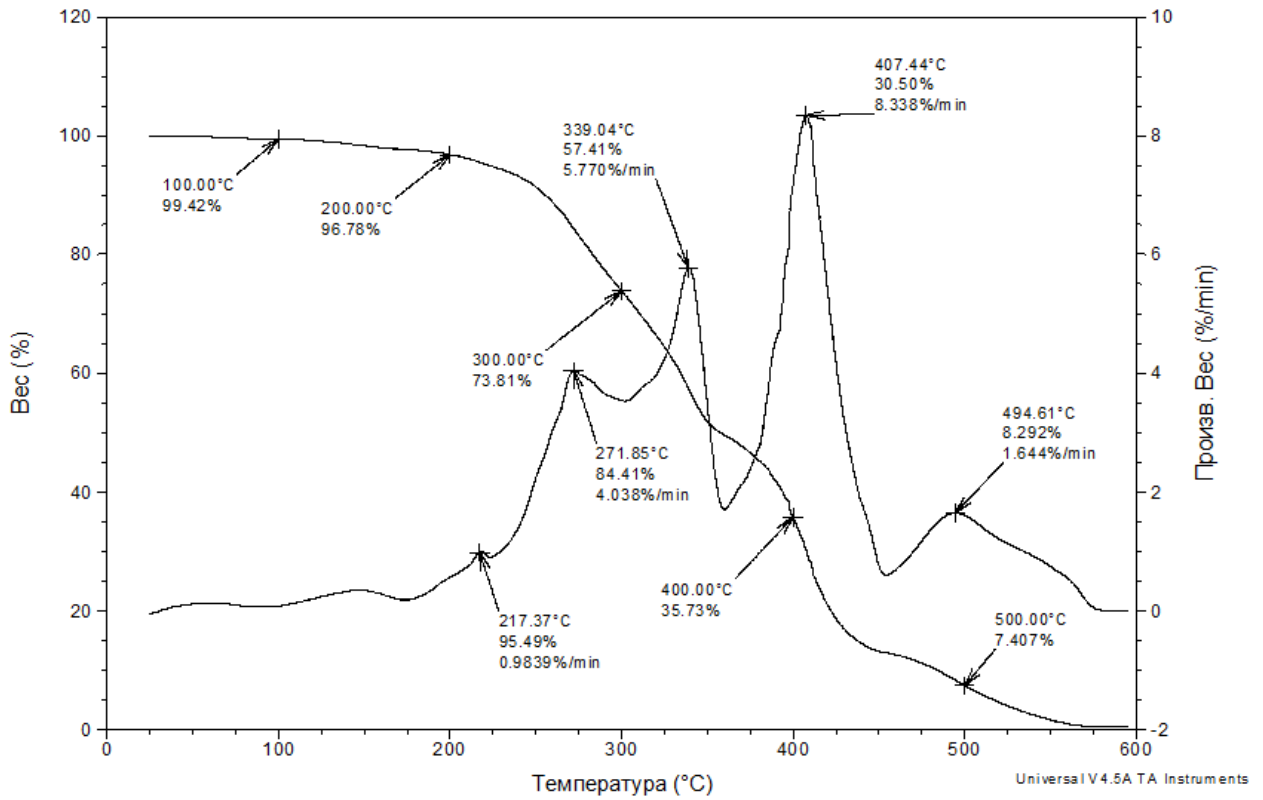


Рисунок 28 – Кривые ТГ и ДТА для пленки Аквапола 11

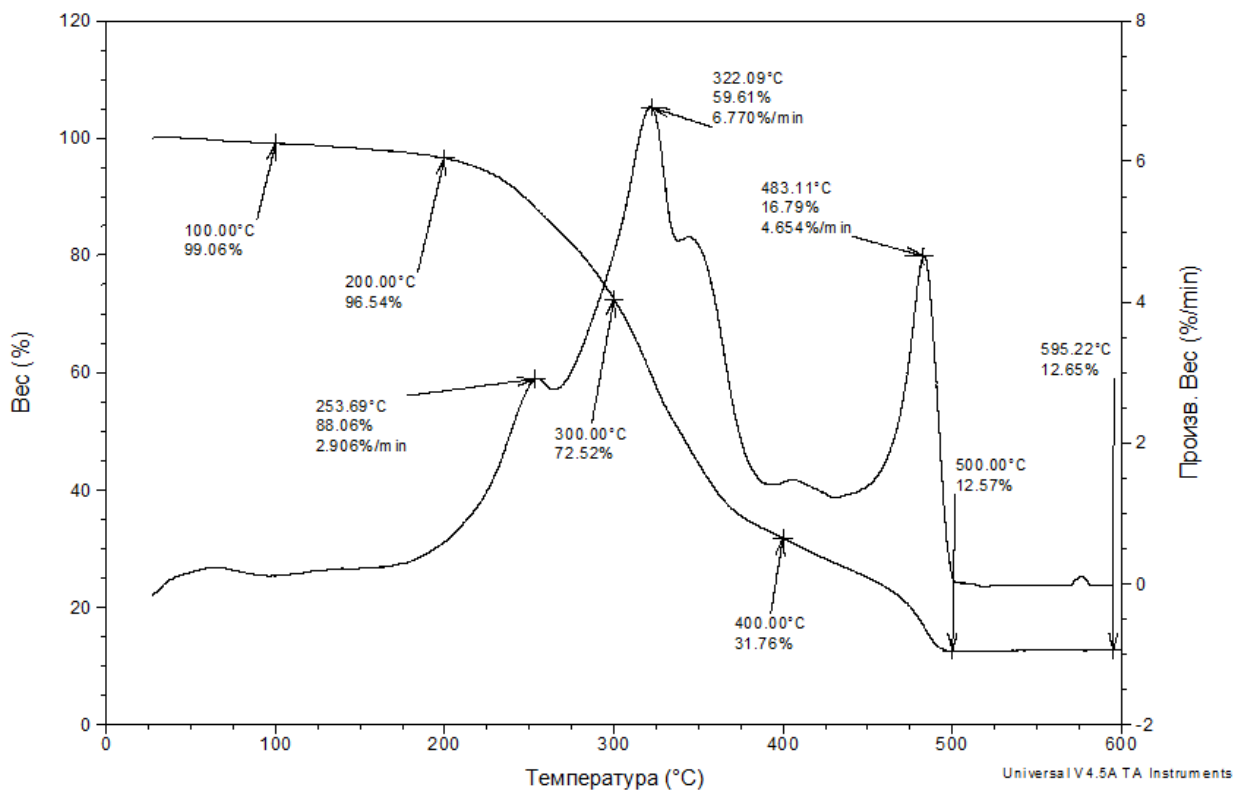


Рисунок 29 – Кривые ТГ и ДТА для пленки Аквапола 11, наполненной компонентами печатной композиции

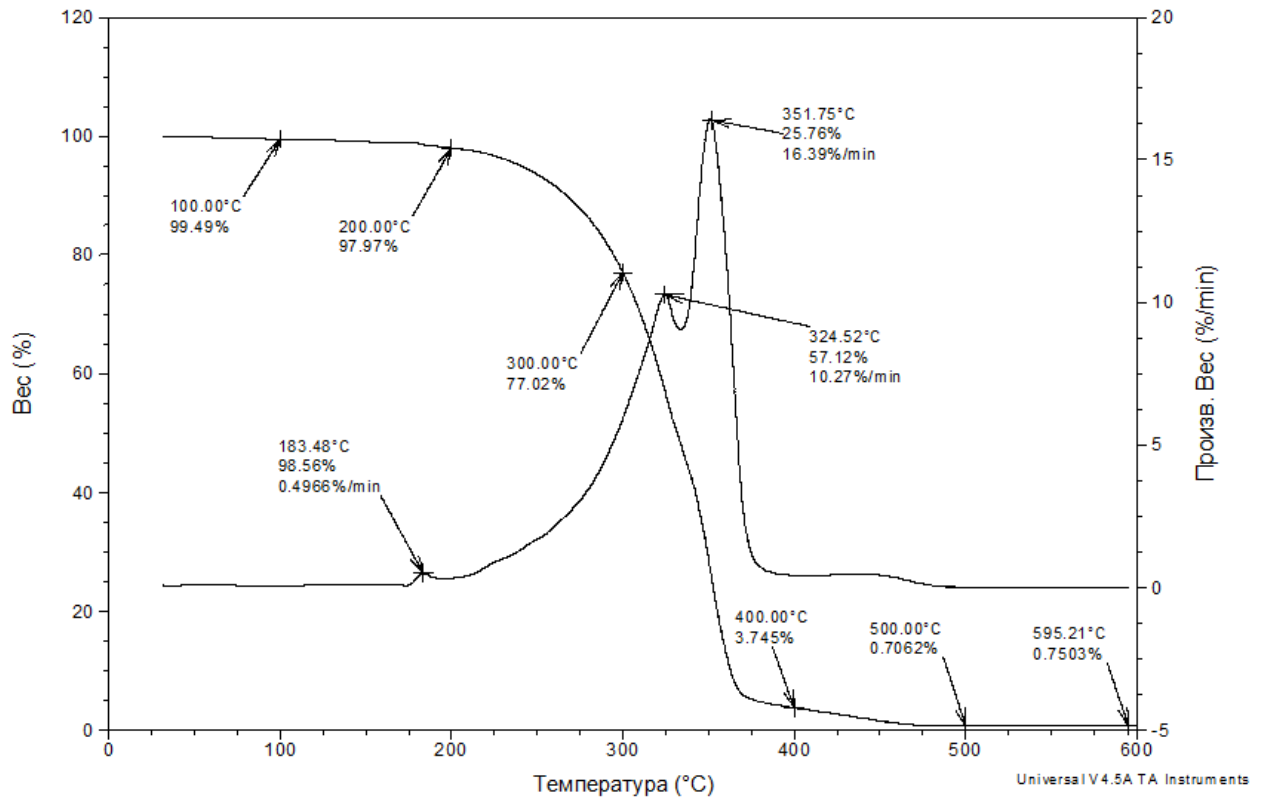


Рисунок 30 – Кривые ТГ и ДТА для пленки Аквапола 15

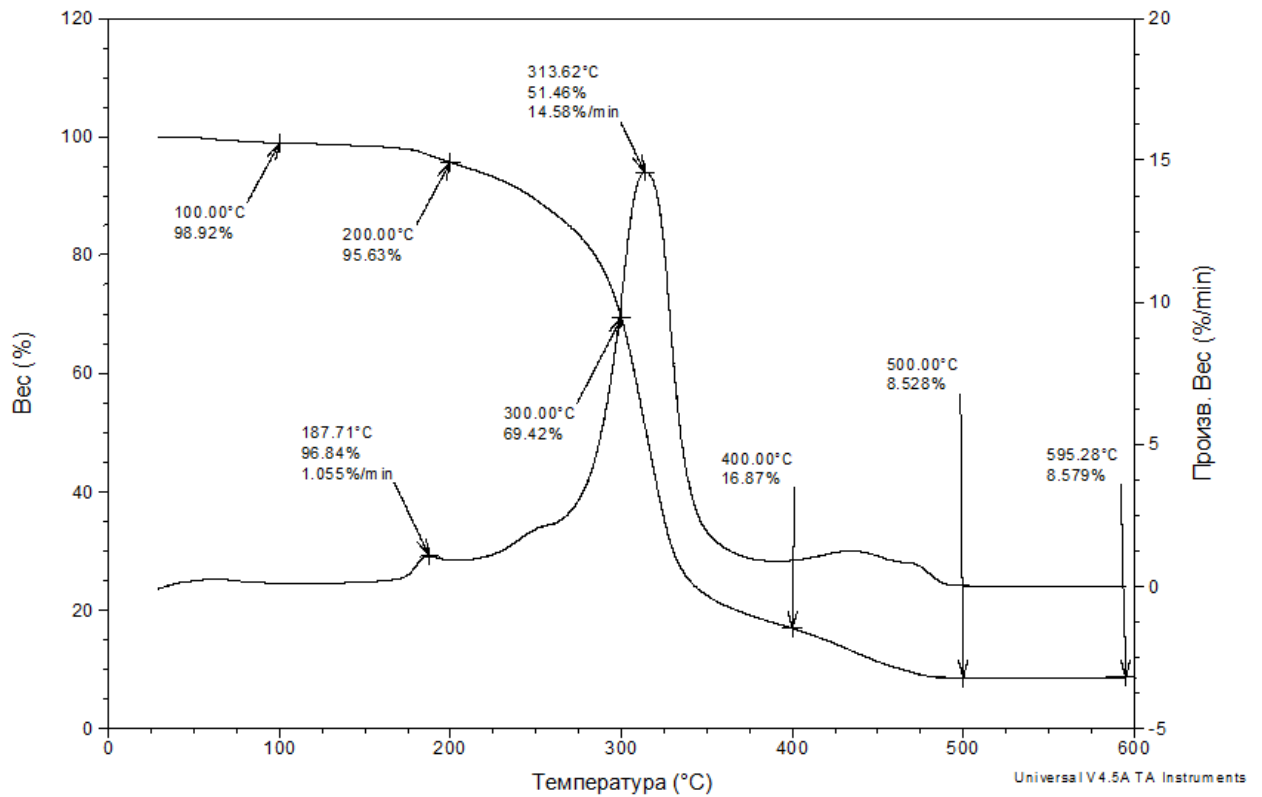


Рисунок 31 – Кривые ТГ и ДТА для пленки Аквапола 15, наполненной компонентами печатной композиции

Таким образом, из результатов проведенного анализа можно судить, о том, что при достаточно высоких температурных режимах пленки предлагаемых дисперсий, а также наполненные пигментированные пленки не будут претерпевать значительных изменений структуры. При эксплуатации текстильных изделий с отпечатками, полученными при помощи данных композиций на основе Аквапола 11 и 15 повышение температуры обработки до 150-200°С (к примеру при глажении) не испортит напечатанное изделие.

3.6 Разработка технологии процесса печатания пигментными композициями на основе полиуретановых дисперсий в условиях трафаретной печати

При разработке технологии печатания пигментами с использованием рекомендуемых связующих и совместимых с ними загустителей важно учитывать условия проведения процесса печати.

Проведен специальный эксперимент, связывающий показатели качества узорчатой расцветки с условиями трафаретной печати. Связующие в этом случае должны обеспечивать технологические параметры краски, такие как температура пленкообразования, реология поведения при нанесении, определяемые режимами ее приготовления, особенностями работы печатного оборудования, технологией нанесения рисунка при помощи сетчатых шаблонов.

Проведены исследования на «забиваемость» сетки шаблонов с разной линиатурой для всех исследуемых композиций. В лабораторных условиях многократно наносили печатную краску на сетку шаблона, учитывая при этом количество проходов ракля и измеряя интенсивность цвета использованной сетки. Для эксперимента выбраны сетки с мелкой №90.40 и крупной №49.70 линиатурой. Данные представлены ниже на рис. 32 и рис. 33 в виде линейных зависимостей.

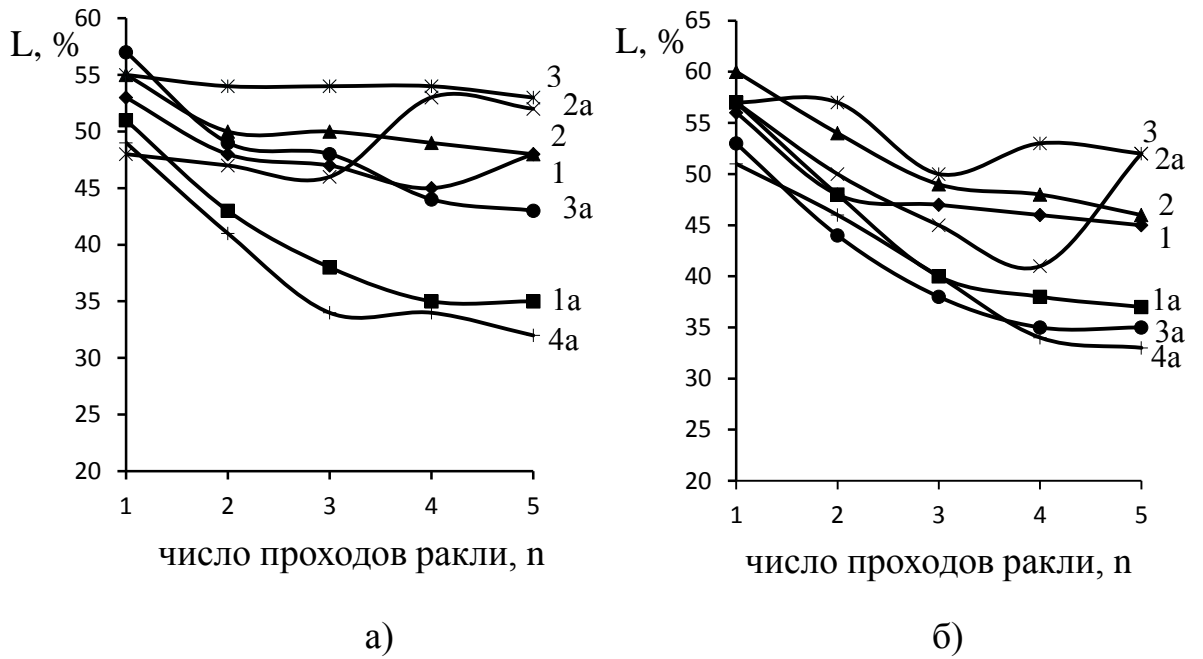


Рисунок 32 – «Забивание» сетки шаблона а) № 90.40, б) №49.70 при 5 проходах ракли, для композиций на основе Аквапола 11 (с индексом а)

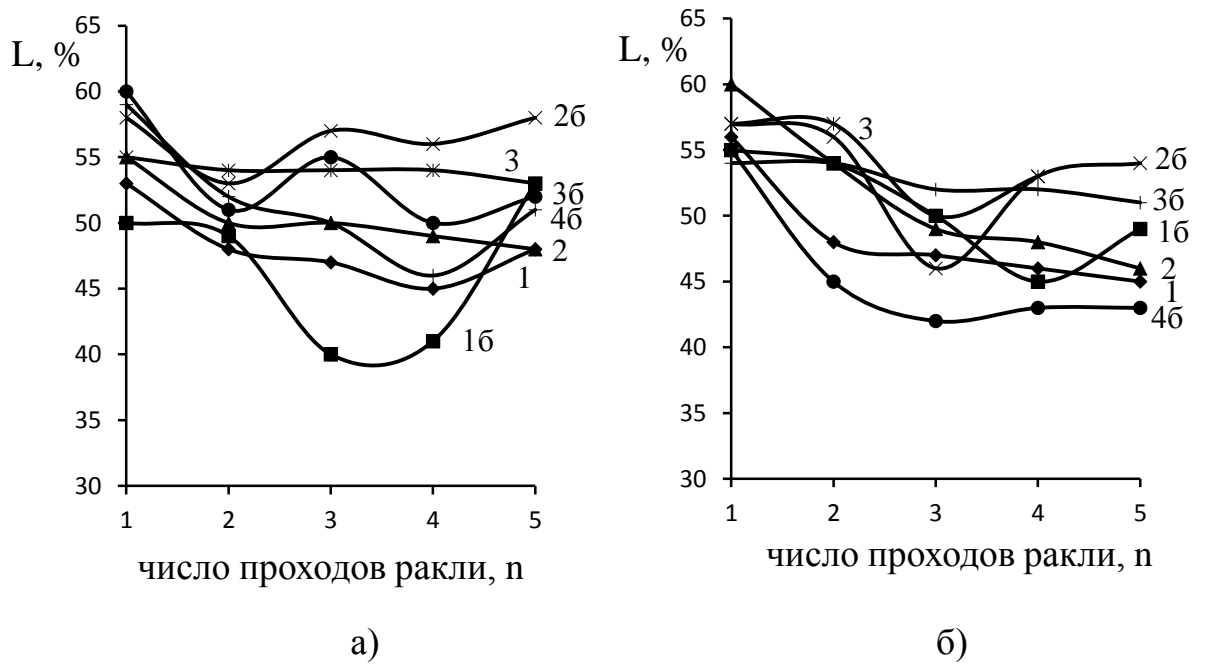


Рисунок 33 – «Забивание» сетки шаблона а) № 90.40, б) №49.70 при 5 проходах ракли, для композиций на основе Аквапола 15 (с индексом б)

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать некоторые значимые выводы. Наблюдая за поведением кривых видно, что практически для всех композиций после двух-трех проходов ракли характерно снижение светлоты сетки (для опыта взяли пигмент синего цвета), это

объясняется тем, что в первые проходы краска проникает в глубину ситового пространства, еще не проходя полностью к материалу. Как известно, печатники, начиная технологический процесс, обязательно осуществляют пропечатку пробных образцов, готовя шаблоны таким образом к взаимодействию с печатной краской. Каждый последующий проход ракля осуществляет продавливание очередным слоем краски предыдущий на поверхность материала, поэтому показатели светлоты ситовой поверхности в некоторой мере улучшаются, либо остаются на стабильном уровне. В случае же использования крупнодисперсных систем, а также быстросыхающих печатных красок, неминуемо систематическое снижение светлоты сетки линейно с максимального значения до минимального, т.е. светлоты синего пигмента (в данном опыте) в нескольких слоях.

В нашем случае сетки частично «забиваются», но результаты для рекомендуемых композиций не уступают показателям импортных аналогов. Важно учитывать, что в ходе эксперимента не применялись эмульгаторы или какие-либо замедлители высыхания печатной краски. Данным опытом подтверждено положительное влияние наличия карбоксильной группы в качестве ионного центра ПУД, придающего дисперсиям свойство самодиспергирования.

Сравнивая между собой значения показателей для двух предлагаемых связующих в смеси с различными по природе и происхождению загустителями можно сделать выводы, что как для крупной, так и для мелкой сетки композиции на основе Аквапола 15 показали лучшие результаты по сравнению с использованием Аквапола 11; так минимальная светлота для Аквапола 15 составляет около 40%, тогда как для Аквапола 11 около 32-35%. В случае же использования импортных загустителей Lutexal HEF, Rheovis PU, Thickener N Аквапол 15 в некоторых случаях проявил себя даже лучше, чем традиционные связующие в композициях импортного производства. Выяснилось, что при использовании сеток с размером номера как 90.40, так и 49.70, в большей степени «забивает» шаблон, композиция на основе загустителя Манутекс RS, и немного лучшие результаты показал Lutexal HEF. При анализе общей картины, наилучшие

результаты показали композиции ПУ связующих с ПУ загустителем Rheovis PU, как и импортное акриловое связующее с акриловым загустителем. Вероятно, полимеры одной природы не образуют друг с другом крупных агрегатов, а легко перемешиваются в гомогенную смесь, не взаимодействуя друг с другом. В общем виде использование Акваполов с различными видами загустителей по данному критерию эффективно, и не уступает эталонам: с увеличением числа проходов ракля, сетка шаблона полностью не «забивается». Поэтому дальнейшее исследование композиций проводилось с учетом данных характеристик.

Объектом дальнейшего исследования стали текстильные материалы из различных волокон. Как известно, величина растекания печатной краски на каждом виде материала различна, вследствие разной способности субстрата к впитыванию и отфильтровыванию жидкости в системе капилляров и межволоконных пространств [106].

Таблица 27 – Средние значения величины растекания печатной краски на различных типах волокнистых материалов

| Вид текстильного материала | Среднее значение ΔL , мм |
|----------------------------|----------------------------------|
| Хлопчатобумажная ткань | 0,180-0,240 |
| Хлопчатобумажный трикотаж | 0,150-0,210 |
| Ткань из полиэфирных нитей | 0,460-0,530 |

Помимо влияния структуры и плотности ткани, четкость контура характеризует тиксотропные свойства композиции, и при малом давлении и высокой вязкости растекание определяется реологическими свойствами краски [125].

Также известен размер исследуемых ПУД. Большая часть дисперсий Аквапол 15 и 11 имеют маленький размер частиц, несколько меньше такие частицы у Аквапола 15: для него больший объем занимают частицы < 50 нм, для Аквапола 11 < 100 нм (70-100 нм).

Зная среднее значение величины растекания печатной краски для каждого вида материала, дисперсность полимеров Аквапол 11 и 15, а также, согласуя эти данные с предыдущим экспериментом на «забиваемость» сетки шаблона, можно предположить, для какой из изучаемых композиций использование какого номера сеток приведет к качественному результату. Из пяти выбранных для эксперимента линиатур предположительно наилучшие результаты с каждым видом материала и для каждой исследуемой композиции дадут следующие номера сеток (табл. 28):

Таблица 28 – Выбор оптимальной линиатуры сетки для печати на станках карусельного типа способом трафаретной печати (обозначения – в табл.21)

| № сетки | Печатные композиции | | | | | | | | | | |
|------------|---------------------------------|----|----|---|----|----|---|----|----|----|----|
| | 1 | 1а | 1б | 2 | 2а | 2б | 3 | 3а | 3б | 4а | 4б |
| | Хлопчатобумажная ткань | | | | | | | | | | |
| 49.70 | | | | | | | | | | | |
| 54.64 | | + | | | | | | + | | + | |
| 61.55 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 77.55 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 90.40 | + | | + | + | + | + | + | | + | | + |
| | Хлопчатобумажный трикотаж | | | | | | | | | | |
| 49.70 | | | | | | | | | | | |
| 54.64 | | + | | | | | | + | | + | |
| 61.55 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 77.55 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 90.40 | + | | + | + | + | + | + | | + | | + |
| | Хлопкополиэфирная ткань (50:50) | | | | | | | | | | |
| 49.70 | | | | | | | | | | | |
| 54.64 | | | | | | | | + | | + | |
| 61.55 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 77.55 | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + | + |
| 90.40 | + | + | + | + | + | + | + | | + | | + |

Как видно из данных табл. 28 номера №49.70 и №54.64 – наименее рекомендуемые, так как в большей степени необходимы для запечатывания темного или цветного текстиля, где необходимо обеспечить максимальную укрывистость красок (покрываемость ткани отпечатком). При этом крупные сетки

нужно использовать с осторожностью, так как возможно проникновение краски на изнаночную сторону. Мелко-ситовые сетки используют в основном для пропечатывания мелких узоров рисунков. При этом нити сетки должны быть тонкие, 34, 40, 55 (вторая цифра в номере), иначе использование таких линиатур приведет к непропечатке, низкой ровноте окрасок.

При выбранных технологических параметрах, при которых краски в наименьшей степени забивают сетки шаблонов различной линиатуры проведена печать хлопчатобумажной ткани, хлопчатобумажной трикотажа и смесовой ткани (ХБ/ПЭ 50:50) в условиях, приближенных к производственным – на печатном станке карусельного типа «Chameleon». Для выбранных видов материала и композиций решено применить номер сетки 61.55, удовлетворяющий каждой из них.

Одним из наиболее важных условий проведения технологического процесса печатания является выбор оптимального температурного режима сушки напечатанных изделий. Известно, что при трафаретной печати, в особенности на станках карусельного типа, применяют промежуточные сушильные устройства для полимеризации поверхностного слоя краски, чтобы обеспечить возможность нанесения следующих красочных слоев не пачкая предыдущих. Окончательная фиксация происходит в среде сухого горячего воздуха в туннельном сушильном устройстве. Обойтись только промежуточной сушилкой невозможно, так как она не обеспечивает стабильность температуры в течение продолжительного времени. В туннельной же сушилке температура, заданная технологом, поддерживается постоянной, посредством включения и отключения ТЭНов, исходя из информации, полученной от датчика температуры, тем самым создаются условия полной полимеризации.

Основным связующим компонентом рассматриваемых пигментных композиций являются ПУД, при этом известен факт, что плёнки печатных паст на основе ПУ фиксируются даже при сравнительно низких температурах (около 110°C). Так как механическая прочность пленок существенно зависит от температуры фиксации текстильного материала с нанесенной печатной

композицией, как показано в некоторых работах [139, 140], критериями оценки качества печати выбраны устойчивость окрасок к трению и стирке. Время обработки для всех образцов составляло от 3 до 5 минут. Исследование влияния температурных параметров представлены в табл. 29.

Таблица 29 – Устойчивость отпечатков к физико-химическим и физико-механическим воздействиям при различных температурных режимах

| Ком- позиц. | Температурный режим фиксации | | | | | |
|----------------|------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| | 80 °С | | 90 °С | | 100 °С | |
| | трение | стирка | трение | стирка | трение | стирка |
| 1а | 3-4 | 4/4 | 4-5 | 4-5/5 | 5 | 5/5 |
| 1б | 3 | 4/4 | 4-5 | 4-5/5 | 4-5 | 5/5 |
| 2а | 3-4 | 4/4-5 | 5 | 5/5 | 5 | 5/5 |
| 2б | 4 | 4/4 | 5 | 5/5 | 5 | 5/5 |
| 3а | 4 | 3-4/3-4 | 4-5 | 5/5 | 5 | 5/5 |
| 3б | 4 | 3-4/4 | 4-5 | 5/5 | 5 | 5/5 |
| 4а | 3 | 4/4 | 4-5 | 4-5/5 | 4-5 | 5/5 |
| 4б | 3 | 3-4/4 | 4 | 4-5/5 | 4-5 | 5/5 |

Таким образом, исходя из данных табл. 29 можно сделать заключение, что оптимальной температурой фиксации пленок на основе ПУД Аквапол 11 и 15, обеспечивающей прочное сцепление отпечатка к субстрату, является температура от 90 °С и выше. Согласно эти данные с результатами исследований термогравиметрического анализа можно заключить, что дальнейшее повышение температуры не повлияет на структуру пленок, но при этом будет нецелесообразным. Также известно, что при повышенных тепловых обработках может увеличиться жесткость отпечатка из-за роста адгезии, и возможно искажение цветовых характеристик.

Получив отпечатки при оптимальном температурном режиме фиксации, также важно было испытать устойчивость отпечатков к высокотемпературным обработкам, таким как глажение. Результаты для изучаемых композиций представлены в табл.30

Таблица 30 – Устойчивость отпечатков к глажению

| Композиции | 1а | 1б | 2а | 2б | 3а | 3б | 4а | 4б |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Сухое глажение, балл | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 |
| Мокрое глажение, балл | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 4/4 | 4/4 |

По данным таблицы, ясно, что отпечатки устойчивы к глажению для всех применяемых загустителей с ПУД. Несколько хуже результаты мокрого глажения для загустки Манутекс RS, видимо по причине придаваемой ею некоторой жесткости отпечаткам и влияния тем самым на структуру пленки при высокотемпературном нагреве.

В результате проведенных исследований определили оптимальные условия печати разработанными композициями на основе ПУД и термофиксации напечатанных изделий. Основными критериями оценки полученных отпечатков стали такие печатно-технические показатели как: интенсивность окраски, степень проникновения краски на изнаночную сторону, устойчивость окрасок к физико-химическим и физико-механическим воздействиям, резкость контура рисунка и жесткость грифа напечатанного текстильного материала (табл. 31).

Показатели жёсткости при использовании композиций с заменой связующих импортного производства на Аквапол 15 находятся на высоком уровне, очень близки к показателям зарубежных связующих, а в случае замены препарата Tubicoat RU80 на дисперсию, результаты лучше по значению мягкости грифа. При использовании Аквапола 11 также получены достаточно эластичные и мягкие отпечатки, несколько уступающие Акваполу 15 и импортным пленкообразующим.

Таблица 31 – Печатно-технические показатели качества отпечатков, полученных при оптимальных условиях проведения процесса (пигмент Minerprint Royal blue), (обозначения – в табл.21)

| КОМПОЗИЦИЯ | Печатно-технические показатели | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--|----------|--------|--|----------|--------|-----------------------------|----------|--------|-----------------------------|----------|--------|--|---|
| | Интенсивность окраски (функция ГКМ), К/S | | | Степень проникновения краски на изнаночн. сторону, % | | | Устойчивость к трению, балл | | | Устойчивость к стирке, балл | | | Резкость контура рисунка ΔL , мм | Жесткость отпечатков EI, сН·мм ² |
| | ХБ тк. | ХБ трик. | ХБ/ ПЭ | ХБ тк. | ХБ трик. | ХБ/ ПЭ | ХБ тк. | ХБ трик. | ХБ/ ПЭ | ХБ тк. | ХБ трик. | ХБ/ ПЭ | ХБ ткань | ХБ ткань (26,8) |
| 1 | 6,73 | 4,73 | 4,99 | 6,3 | 1,9 | 1,3 | 5 | 4-5 | 4-5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 5/5 | 0,018 | 55,1 |
| 1a | 5,70 | 5,62 | 4,79 | 7,6 | 0,7 | 3,5 | 4-5 | 4-5 | 5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 0,019 | 111,4 |
| 1б | 7,36 | 6,18 | 4,99 | 5,9 | 1,1 | 2,5 | 4-5 | 4-5 | 4-5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 0,022 | 69,2 |
| 2 | 2,45 | 2,34 | 1,88 | 15 | 1,7 | 8,1 | 5 | 4-5 | 4-5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 0,097 | 57,0 |
| 2a | 4,10 | 4,26 | 3,20 | 11 | 1,0 | 6,8 | 5 | 4-5 | 5 | 5/5 | 5/5 | 5/5 | 0,087 | 60,3 |
| 2б | 4,00 | 4,72 | 3,03 | 16 | 1,5 | 9,9 | 4-5 | 4 | 5 | 5/5 | 4-5/5 | 5/5 | 0,165 | 36,5 |
| 3 | 6,34 | 5,20 | 3,33 | 11 | 1,9 | 16 | 4-5 | 4 | 4 | 4-5/5 | 4/5 | 5/5 | 0,028 | 113,2 |
| 3a | 7,65 | 6,50 | 4,93 | 10 | 0,6 | 11 | 4-5 | 4-5 | 4 | 4-5/5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 0,029 | 154,4 |
| 3б | 7,98 | 6,97 | 4,79 | 6,1 | 0,9 | 6,9 | 4-5 | 4-5 | 4 | 4-5/5 | 4-5/5 | 4-5/5 | 0,034 | 123,1 |
| 4a | 5,93 | 5,42 | 4,56 | 15 | 2,0 | 11 | 4-5 | 4 | 5 | 4-5/5 | 4/4-5 | 5/5 | 0,033 | 961,4 |
| 4б | 5,79 | 5,73 | 4,03 | 17 | 0,9 | 12 | 4 | 4 | 4-5 | 4/4-5 | 4/4 | 4-5/5 | 0,050 | 930,0 |

Органолептически определена одна из важнейших качественных характеристик печати по трикотажу, характеризующая растрескивание печатного слоя при растяжении материала. Наилучшие результаты показал трикотаж, напечатанный ПУ связующими в смеси с ПУ загустителем. Краска не лопается и не трескается, а растягивается вместе с материалом, и возвращается к исходной форме рисунка, не нарушая ровноту печатного слоя.

Показатели устойчивости окрасок, а также степени проникновения (СП) краски на изнаночную сторону для всех систем в основном соответствуют требованиям, предъявляемым к пигментным печатным композициям. Несколько завышены значения СП для ПУ загустителя Rheovis PU, но важно учесть, что применение ПУД на этот показатель не влияет, а основную нагрузку здесь несет вязкость и реологическое поведение самого загустителя. При этом на ткани образуется четкий рисунок с резкими контурами (значения ΔL), значения которых определены реологическими свойствами краски.

По данным табл. 31 заметно существенное отличие цветовых характеристик для композиции №2 (Tubicoat Ru 80 и Rheovis PU) от других образцов. Интенсивность окраски всех видов материалов, напечатанных этой печатной краской, ниже остальных в 2 – 3 раза. Данная закономерность уже отмечалась ранее. При этом, в отличие от импортного аналога, Аквапол 11 в смеси с тем же загустителем показал лучшие результаты. По цветовым характеристикам отмечена незначительная разница интенсивностей окрасок для импортных и предлагаемых связующих, это дополнительно свидетельствует о совместимости ПУД как с основными компонентами печатных композиций зарубежного производства, так и с пигментами. Кроме того заметна закономерность снижения интенсивности окраски при использовании всех композиций для печати смесовой ткани (ХБ/ПЭ). В данном случае этот фактор объясняется тем, что печатная краска неглубоко проникает в волокно из-за повышенной плотности материала, и отсутствия более разряженной структуры, как, например, у хлопка. Некоторое увеличение проходов ракля позволит печатникам повысить интенсивность окраски пигментного отпечатка для такого вида материала.

Важно обратить внимание на показатели качества печати разработанными композициями в табл. 31, в особенности на данные о мягкости грифа напечатанной ткани при применении модифицированного альгинатного загустителя Манутекс RS. Данный показатель значительно превышает значения допустимой жесткости для пигментных отпечатков. Также, обращая внимание на показатели интенсивности окраски и степень проникновения краски на изнаночную сторону для композиций на основе ПУ загустителя Rheovis PU, ясно, что требуется определенное технологическое вмешательство для усовершенствования этих характеристик.

Поэтому, в данной работе актуальной задачей стало расширить ассортимент загустителей для пигментной печати, и разработать оптимальную рецептуру красок на основе полученных комплексных загустителей и ПУ дисперсий.

3.7 Разработка комплексных загусток с использованием полиуретанового загустителя Лапрол ДЗ для повышения качества печати

Насколько известно из литературы и практических исследований, ни один индивидуальный полимер не может использоваться в качестве совершенного загустителя для пигментной печати. Создание технологичных и качественных покрытий для текстильных материалов возможно на основе композиций из одинаковых или различных по природе полимеров [64].

В настоящее время большинство исследователей сконцентрировали внимание на смесях природных и синтетических полимеров. Исследования в данном направлении актуальны, так как позволяют создавать малокомпонентные печатные композиции, при этом обеспечивая наиболее высокие качественные показатели печати за счет комплекса физико-механических свойств, придаваемых каждым из компонентов.

Ранние исследования предопределили выбор загустителей в качестве компонентов комплексной загустки. Так, решено использовать модифицированный альгинатный загуститель Манутекс RS и ПУ Лапрол ДЗ (в данном случае отечественного производства). Помимо названных загустителей,

представляло интерес поставить данный эксперимент с природным загустителем, в качестве которого выбран хитозан. Универсальные свойства хитозана как в качестве пленкообразующей, так и в качестве загущающей составляющих позволяют создавать малокомпонентные системы для пигментной печати. Тем более, что из литературных данных известны некоторые недостатки применения загустки на основе хитозана, это низкая устойчивость к сухому и мокрому трению, и также не слишком мягкий гриф.

Характеристики применяемых загустителей:

1. Манутекс RS – продукт модификации альгината натрия солями кальция. Обладает высокой загущающей способностью;
2. Хитозан - природный полимер, продукт деацетилирования хитина. Получают из панцирей крабов. Полимер обладает хорошей биологической активностью, способностью к волокну– и пленкообразованию, а также имеет хорошую загущающую способность, экологически чистый;
3. Лапрол ДЗ – ассоциативный уретановый загуститель отечественного производства, который представляет собой олигомер на основе полиоксиэтиленгликоля. Имеет достаточную загущающую способность, что обеспечивает низкое содержание твердого вещества загустителя в пленке связующего, исключает изменение грифа текстильного материала после печати.

На предварительном этапе исследования приготовлены печатные композиции по приведенным ниже рецептурам.

Рецептура печатной краски на основе Манутекс RS, г/кг

| | |
|---------------------------------|----------|
| Пигмент (Minerprint blue)..... | 30,40,50 |
| Связующее(Аквапол 11 и 15)..... | 150 |
| Мягчитель(Вайхмахер НР)..... | 20 |
| Загуститель (Манутекс RS)..... | 36 |
| Вода | до 1000 |

Рецептура печатной краски на основе Лапрол ДЗ, г/кг

| | |
|----------------------------------|--|
| Пигмент (Minerprint blue)..... | 30,40,50 |
| Связующее (Аквапол 11 и 15)..... | 150 |
| Мягчитель(Вайхмахер НР)..... | 20 |
| Загуститель (Лапрол ДЗ)..... | для Акв.11 -65г/кг для Акв.15 -85г/кг |
| Вода | до 1000 |

Рецептура печатной краски на основе хитозана, г/кг

| | |
|--|---------|
| Пигмент (голубой фталоцианиновый)..... | 40 |
| КПАВ..... | 25 |
| NaHCO ₃ | 20 |
| Хитозан..... | до 1000 |

Рецептура печатной краски на основе Лапрол ДЗ, г/кг

| | |
|---------------------------------------|--|
| Пигмент (голубой фталцианиновый)..... | 40 |
| Глицерин..... | 20 |
| Связующее (Аквапол 11 и 15)..... | 150 |
| Загуститель (Лапрол ДЗ)..... | для Акв.11 -65г/кг для Акв.15 -85г/кг |
| Вода | до 1000 |

Оценка качества печати композиций на основе Манутекс RS, хитозана и Лапрола ДЗ проводилась по данным приведенным в табл.32.

В результате печатания получены данные, из которых следует, что образцы на основе Манутекс RS более насыщенные и менее светлые (для импортного пигмента Minerprint blue). По печатно-техническим показателям – картина обратная. Как и предполагалось, исходя из данных для импортного ПУ загустителя, более качественные отпечатки по показателям жесткости характерны

для систем на основе Лапрола ДЗ, при этом окраски менее интенсивные. К сожалению, состав импортной пигментной пасты не известен, в нем могут быть компоненты, вызывающие несовместимость с ПУ загустителем. Но в большинстве случаев для удобства печатники используют именно готовые пигментные пасты, поэтому наши исследования несут и рекомендательный характер по отношению к предлагаемым композициям. Степень проникновения краски на изнаночную сторону у сравниваемых образцов несколько завышена, требуется некоторое улучшение реологических показателей, чтобы данная характеристика была на допустимом уровне для пигментной печати.

Таблица 32 – Основные качественные показатели печати

| Загуститель | Интенсивность окраски (функция ГКМ), К/S | | Степень проникновения краски на изнаночную сторону, % | | Жесткость при изгибе, ЕI, сН·мм ² | |
|-----------------------------------|--|------|---|------|--|-------|
| | A11 | A15 | A11 | A15 | A11 | A15 |
| | Пигмент Minerprint blue | | | | | |
| Манутекс RS | 5,93 | 5,79 | 15,3 | 17,7 | 961,4 | 930,0 |
| Лапрол ДЗ | 2,52 | 3,13 | 19,2 | 22,5 | 59,3 | 36,1 |
| Пигмент голубой фталцианиновый ТП | | | | | | |
| Хитозан | 6,08 | | 7,22 | | 151,3 | |
| Лапрол ДЗ | 6,36 | 5,44 | 8,49 | 5,29 | 85,6 | 73,0 |

Сравнительный анализ также проведен для загустителя хитозан и Лапрол ДЗ. В данном случае важно отметить, что составы композиций имеют существенные отличия, помимо того, что для Лапрола ДЗ необходим связующий агент, в состав не добавляли мягчитель для чистоты эксперимента. Здесь применение пасты, предлагаемой для широкого использования в пигментной печати, недопустимо, так как загустка на основе хитозана коагулирует с нарушением консистенции композиции. Краситель, используемый в этом эксперименте: пигмент голубой фталцианиновый ТП.

На следующем этапе исследования необходимо было изучить реологическое поведение систем. Проведен сравнительный анализ реологических

параметров. Как выяснилось, для приготовления необходимой вязкости загустки, в случае ПУ загустителя требуется несколько большее количество вещества загустителя, около 8-10%, чем при приготовлении Манутекс RS, около 3-4,5%.

В результате реологических исследований построены полные реологические кривые загусток (рис. 34, 35, 36).

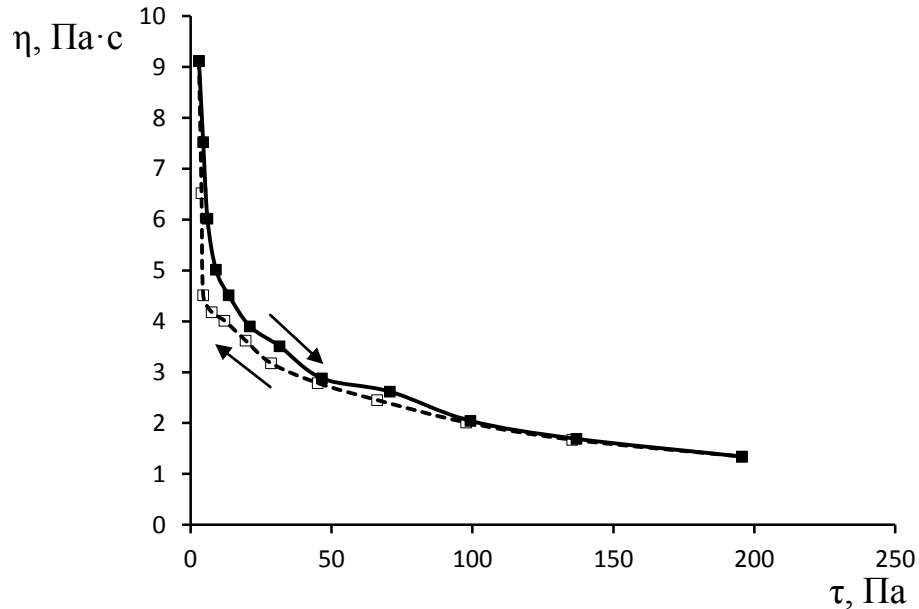


Рисунок 34 – Полная реологическая кривая для загустки Манутекс RS (4,5%-ный водный раствор)

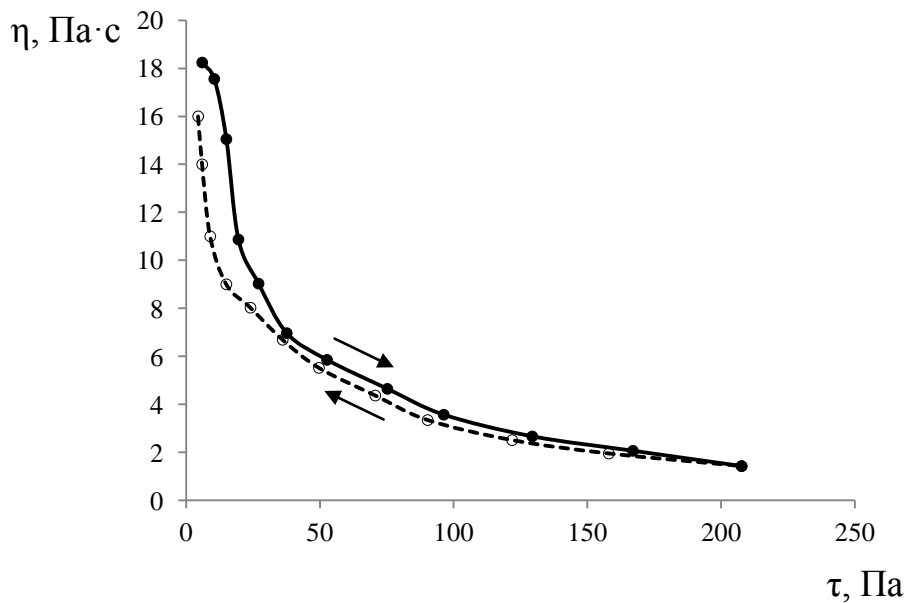


Рисунок 35 – Полная реологическая кривая для загустки хитозан (2%-ный водный раствор)

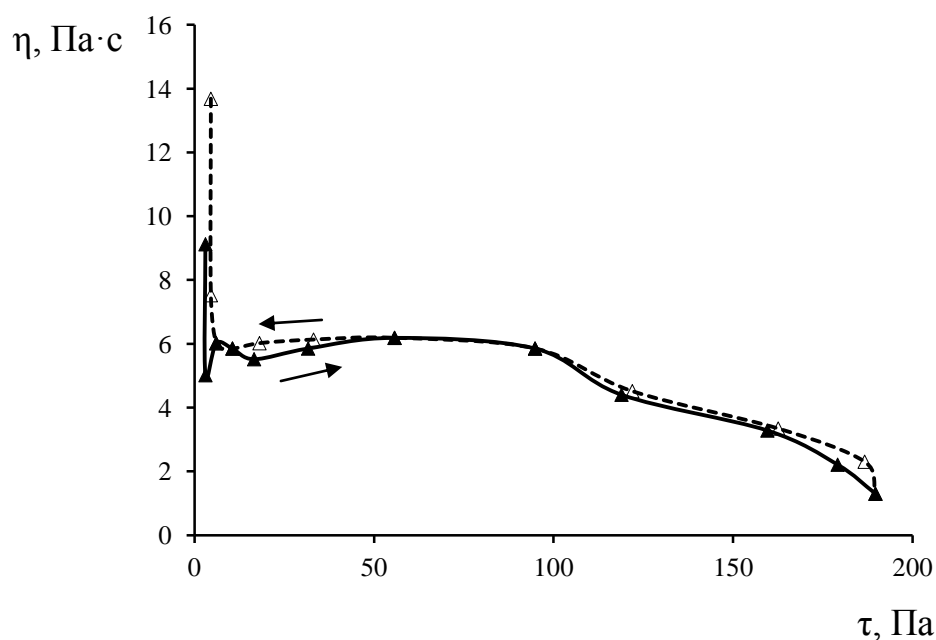


Рисунок 36 – Полная реологическая кривая для загустки Лапрол ДЗ (8%-ный водный раствор)

Из графиков рис. 34 и 35 видно, что для загусток на основе Манутекс RS и хитозана значение вязкости снижается с увеличением напряжения сдвига, тем самым характеризуя эти системы как вязкоупругие, псевдопластические, с высокой текучестью.

Поведение реологической кривой для ПУ загустки Лапрола ДЗ (рис. 36) значительно отличается. Для низких напряжений сдвига характерно незначительное снижение вязкости до определенного предела, при котором начинается ее повышение. Такое поведение не соответствует традиционному поведению псевдопластических систем, о чем уже упоминалось ранее в обзоре работы Мищенко А.В. [41], а также при исследовании реологии импортного ПУ загустителя Rheovis PU. Гели на основе ПУ загустителей являются системами, в которых помимо разрушения и восстановления структуры, происходят процессы изменения самой структуры, приводящие к эффекту сдвигового загущения, который проявляется на реологических кривых повышением вязкости геля.

Для Лапрола ДЗ и Манутекс RS характерно наличие петли гистерезиса, небольшой площади. В итоге системы возвращаются к первоначальным

параметрам до воздействия, что стало ясно по значению степеней тиксотропного восстановления. Для хитозана наблюдается неполное восстановление вязкости после снятия механической нагрузки. Анализ данных, приведенных в табл. 33, свидетельствует о том, что загустка на основе Лапрола ДЗ имеет менее структурированную систему, чем Манутекс RS и хитозан, при этом является более тягучей, что подтверждают показатели ДУС. Показатели индекса течения и степени структурированности являются неудовлетворительными для печатных композиций, поэтому качество печати, во многом зависящее от данных параметром необходимо повысить за счет оптимизации реологических характеристик с использованием комплексного загустителя.

Таблица 33 – Основные реологические показатели загущенных систем

| Загустители | η , Па·с | m | P_c | P , % | ДУС |
|-------------|---------------|-----|-------|---------|------|
| Манутекс RS | 3,89 | 2,3 | 5,8 | 90,5 | 3,50 |
| Лапрол ДЗ | 5,85 | 3,8 | 6,02 | 99,3 | 6,10 |
| Хитозан | 6,96 | 1,4 | 12,03 | 76,5 | 2,20 |

Несмотря на некоторые аномалии в поведении Лапрола ДЗ исследования на следующем этапе стали направлены на модификацию свойств загусток на основе Манутекс RS и хитозана с помощью ПУ загустителя.

Анализируя литературные данные, стало известно, что Лапрол ДЗ обладает свойствами поверхностно-активных веществ. Выбор последних для печатных композиций на основе хитозана весьма важен, так как, к примеру, АПАВ и НПАВ в небольших концентрациях влияют на снижение вязкости, а также на устойчивость отпечатков к трению. В связи с этим решено при использовании комплексного загустителя на основе хитозана не применять ПАВ, как предложено в рецептуре, и провести оценку качества печати образцов, напечатанных при отсутствии этого компонента. К тому же известно, что в присутствии пигментов отрицательное влияние Лапрола ДЗ (снижение работы адгезии из-за увеличения разрыва между значениями поверхностных энергий

пленки связующего и текстильного материала) нивелируется, что по мнению автора работы [41] связано с перераспределением поверхностной энергии в системе при введении пигмента.

Таким образом, в ходе эксперимента, предполагается, что использование комплексных загустителей улучшит печатно - технические показатели, и позволит сохранить имеющиеся преимущества по цветовым характеристикам.

Основные компоненты комплексной загустки подбирали опытным путем в соотношениях Манутекса RS (или хитозан) к Лапролу ДЗ: (10:1), (15:1), (20:1), причем ПУ загуститель предложено добавлять в товарной форме, а не в виде водного раствора, чтобы непосредственно воспользоваться его дополнительными загущающими свойствами. Прежде, чем проводить смешение различных по природе загустителей, важно было учесть, что рН среды каждого из загустителей является слабокислой, около 5,5-6,5. Компоненты предложенных комплексных загусток легко смешиваются, полученные составы однородны. Необходимо отметить, что добавление Лапрола ДЗ, имеющего в товарной форме очень высокую загущающую способность, в большем количестве приводит к повышению вязкости и сильному снижению текучести, такие системы не пригодны для печати, так как могут забивать сетки шаблонов и приводить к возникновению брака. Полученные комплексные загустки исследовали на реологическое поведение, результаты, которого приведены в табл. 34 и на рис. 37 и 38.

Из данных табл. 34 и из рис. 37 и 38 видно, что вязкость комплексных загусток для соотношении загустителей (10:1) по сравнению с чистыми загустками повышается, примерно в 7,5 раз для Манутекса и в 3,5 раз для хитозана. Это факт закономерен, так как Лапрол ДЗ, обладает дополнительной загущающей способностью, при этом обеспечивает низкое содержание твердого вещества загустителя в пленке связующего. Индекс течения равен 0,5-0,6, это говорит о том, что системы являются неньютоновской структурированной жидкостью, что также подтверждается значением Пс. Полученные данные дают основания для получения необходимого качества узорчатой расцветки.

Дальнейшее исследование продолжили с соотношением комплексной загустки (10:1).

Таблица 34 – Реологические показатели для комплексных загусток «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» и «Хитозан – Лапрол ДЗ»

| Загустители | Концентрации компонентов | η , Па·с | m | Пс | P, % | ДУС |
|-----------------------------|--------------------------|---------------|-----|-------|------|------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| «Манутекс RS +Лапрол ДЗ» | 10:1 | 29,54 | 0,5 | 20,19 | 88 | 1,44 |
| | 15:1 | 24,52 | 0,6 | 15,14 | 97 | 2,21 |
| | 20:1 | 14,49 | 0,6 | 11,71 | 96 | 2,21 |
| «Хитозан +Лапрол ДЗ» | 10:1 | 22,01 | 0,5 | 17,11 | 85 | 1,44 |
| | 15:1 | 12,26 | 0,6 | 10,69 | 76 | 2,20 |
| | 20:1 | 9,48 | 0,6 | 10,12 | 85 | 2,20 |

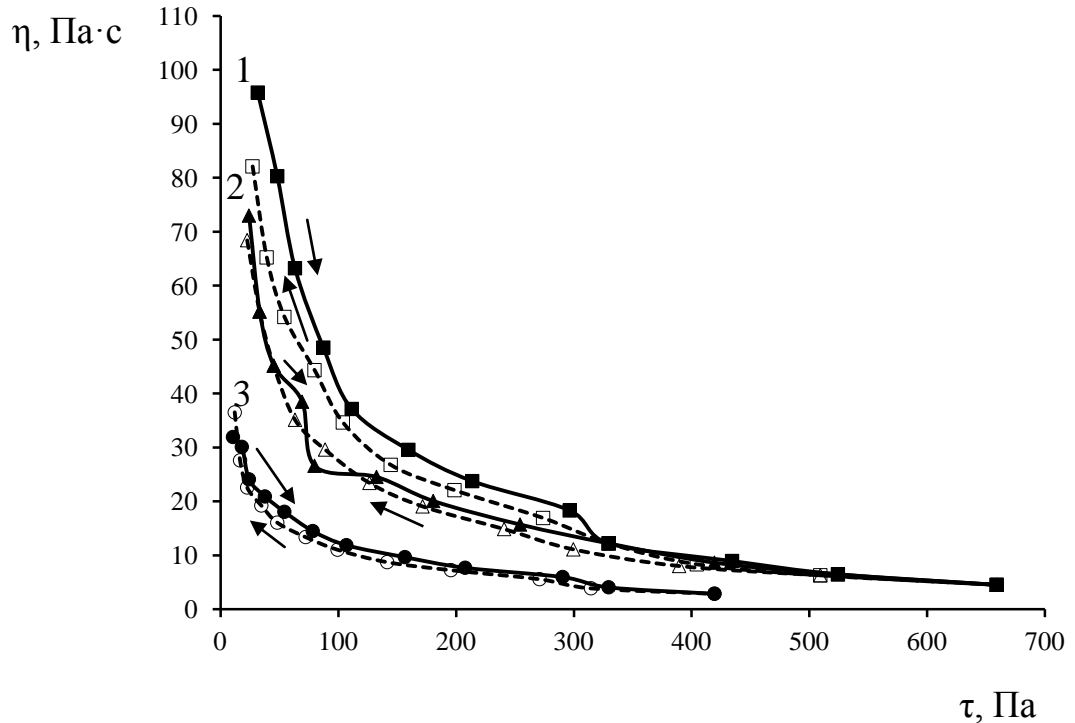


Рисунок 37 – Полные реологические кривые для предложенных соотношений загусток «Манутекс RS – Лапрол ДЗ»: 1 – 10:1, 2 – 15:1, 3 – 20:1

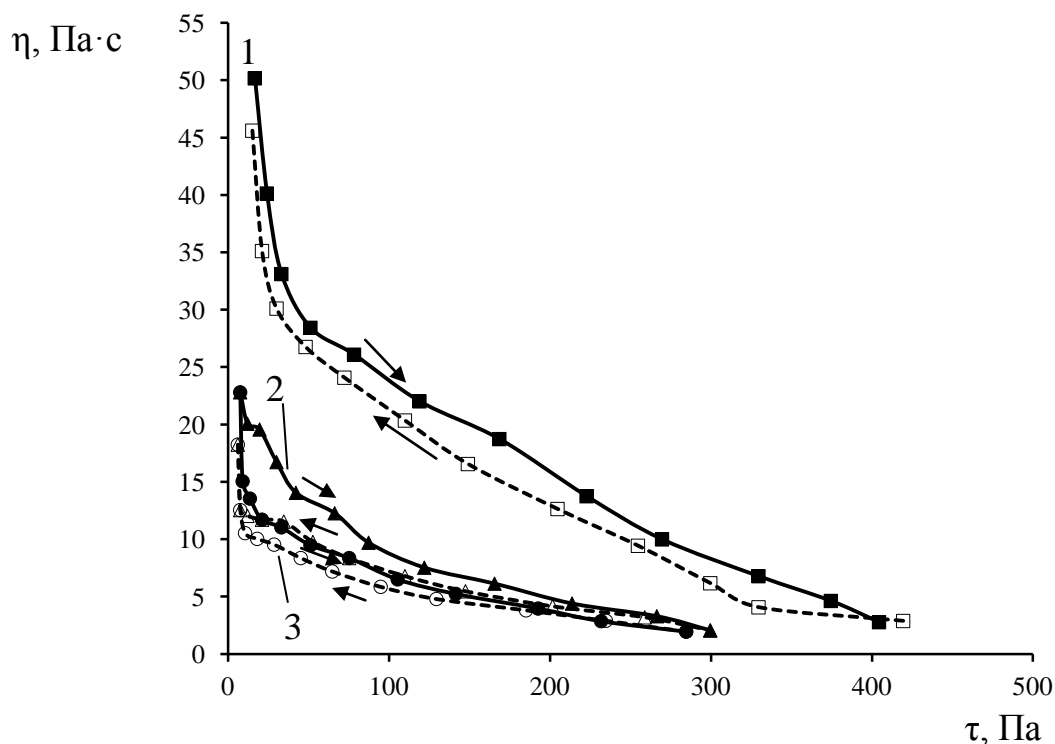


Рисунок 38 – Полные реологические кривые для предложенных соотношений загусток «Хитозан – Лапрол ДЗ»: 1 – 10:1, 2 – 15:1, 3 – 20:1

При этом индекс течения, который описывает структурированность системы, для соотношения 10:1 равен 0,5. Это говорит о повышении структурированности системы, что подтверждается значениями показателя Пс. Высокие показатели тиксотропного восстановления систем после снятия механической нагрузки дают основания для получения необходимого качества узорчатой расцветки, четкого контура и хорошей ровноты отпечатков. Из исследуемых количественных соотношений наилучшие реологические показатели, которые позволяют сообщить краске необходимые печатно-технические свойства, получены для комплексной загустки «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» 10:1. В ином случае можно было предположить, что повышение концентрации твердого вещества загустителя Манутекс RS до 6, 8, 10 % позволило бы улучшить реологические показатели, но несомненно это бы привело к повышению жесткости грифа текстильного материала.

По данным табл. 31 для загустки «Хитозан – Лапрол ДЗ» значение вязкости полученных загусток значительно больше, чем при использовании чистого

загустителя, что закономерно по причине добавления дополнительного загущающего агента. Для соотношения (10:1) индекс течения равен 0,5, степень структурированности возросла в 1,5 раза по сравнению с традиционной загусткой из хитозана. Данные изменения могут способствовать лучшему качеству печати. Дальнейшие исследования на оценку печатно-технических и колористических показателей печати проводили именно с этим соотношением (10:1).

С выбранным соотношением комплексных загустителей, обеспечивающим оптимальные реологические параметры систем напечатаны образцы. Печатание образцов осуществляли трафаретным способом. При сравнительном анализе отпечатков важно было оценить влияние компонентов загустителя на цветовые характеристики. Для Манутекса RS, Лапрола ДЗ и «Манутекс RS + Лапрол ДЗ» применяли пигмент Minerprint blue в различных концентрациях; для хитозана и «Хитозан-Лапрол ДЗ» - пигмент голубой фталоцианиновый и пигмент алый.

Эксперимент ставили как с товарной формой Лапрола ДЗ, так и с водным раствором загустителя (в том же соотношении). В результате использования комплексной загустки на основе хитозана и водного раствора Лапрола ДЗ (8%) получились ненасыщенные, светлые окраски. Измерив рН таковых систем выяснили, что среда данной композиции кислая, что не позволяет повысить насыщенность отпечатков для систем на основе хитозана. Добавление же щелочного агента приводит к нарушению реологических параметров системы. В случае же применения товарной формы загустителя системы дают более насыщенные и интенсивные окраски, результаты показателей качества печати представлены в табл. 35.

Видно, что использование комплексной загустки в наибольшей степени отражается на параметре жесткости, он значительно снизился, что говорит о повышении мягкости грифа. Такие параметры не подходят для бельевого или детского ассортимента текстильных изделий с большой площадью запечатывания, но достаточны для получения рекламных логотипов и других изображений, не имеющих непосредственно контакта с телом. По органолептическим показателям,

оттиски, полученные с применением комплексного загустителя эластичны и приятны на ощупь.

Также явное улучшение в результатах достигнуто для параметра, характеризующего степень проникновения краски на изнаночную сторону. При использовании комплексного загустителя минимум печатной краски проникает вглубь волокна, что является достаточным для закрепления пигмента, также краска совсем не проникает на изнаночную сторону, что характеризует такую печать, как высококачественную.

По данным, полученным на основе колориметрического анализа, можно судить о том, что использование комплексной загустки позволяет сократить расход пигментного красителя для комплекса «Манутекс RS + Лапрол ДЗ» по сравнению с применением индивидуального полиуретанового загустителя. Для предлагаемого состава на основе комплексного загустителя «Манутекс – Лапрол ДЗ» с содержанием пигмента 30 г/кг получена почти такая же насыщенность окраски ($C=68,54$) как для пигментного состава на основе Лапрол ДЗ с содержанием пигмента 50 г/кг ($C= 66,75$).

Таблица 35 – Основные показатели качества хлопчатобумажной ткани, напечатанной с комплексной загусткой «Манутекс RS – Лапрол ДЗ», для пигмента Minerprint Royal blue

| Загуститель | Концентрация пигмента, г/кг | Цветовые характеристики | | | | | | Печатно-технические показатели | | | | | |
|--------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------|-------------|-----|--------------------------------------|-----|--------------------------------|-----|-----------------------------|-------|---|-------|
| | | Насыщенность, С | | Светлота, L | | Степень проникновения краски, L изн. | | Устойчивость к трению, балл | | Устойчивость к стирке, балл | | Жесткость при изгибе EI, сН·мм ² | |
| | | A11 | A15 | A11 | A15 | A11 | A15 | A11 | A15 | A11 | A15 | A11 | A15 |
| Манутекс RS | 30 | 65,62 | 51,66 | 37 | 47 | 53 | 52 | 4-5 | 4-5 | 5/5 | 4-5/5 | 961,4 | 930,0 |
| | 40 | 67,18 | 67,27 | 30 | 33 | 57 | 54 | 4-5 | 4-5 | 4-5/5 | 5/5 | | |
| | 50 | 69,12 | 67,68 | 27 | 31 | 52 | 50 | 5 | 4-5 | 4-5/4-5 | 5/5 | | |
| Лапрол ДЗ | 30 | 41,67 | 48,30 | 55 | 54 | 66 | 65 | 4-5 | 4-5 | 4-5/4-5 | 4-5/5 | 59,3 | 36,1 |
| | 40 | 51,35 | 51,55 | 46 | 49 | 55 | 53 | 4-5 | 4-5 | 5/5 | 5/5 | | |
| | 50 | 66,75 | 64,13 | 33 | 37 | 54 | 60 | 4-5 | 5 | 5/4-5 | 4-5/5 | | |
| «МанутексRS + Лапрол ДЗ» | 30 | 68,54 | 64,12 | 32 | 38 | 75 | 76 | 5 | 4-5 | 5/5 | 4-5/5 | 486,1 | 464,1 |

На гистограммах рис. 39, 40, 41 можно более наглядно пронаблюдать положительные изменения качественных показателей печатного рисунка.

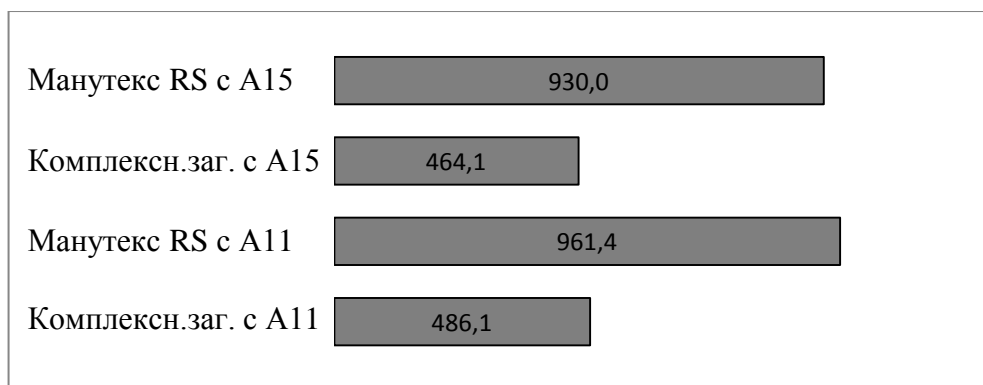


Рисунок 39 – Изменение показателя жесткости (EI , $cH \cdot mm^2$) для Акваполов 11 и 15 с применением комплексной загустки «Манутекс RS – Лапрол ДЗ»

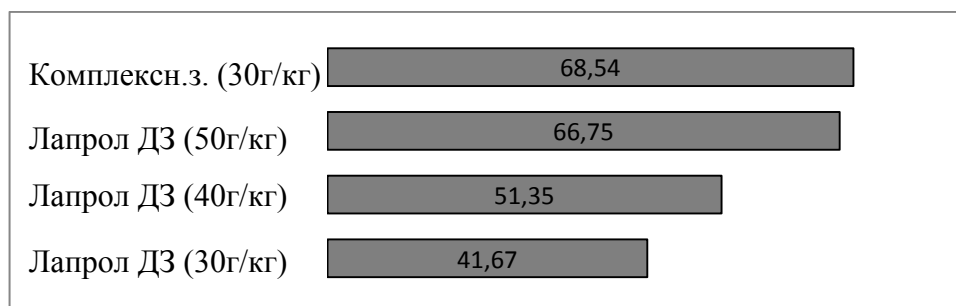


Рисунок 40 – Изменение насыщенности цвета для Аквапола 11 с применением комплексной загустки «Манутекс RS – Лапрол ДЗ»

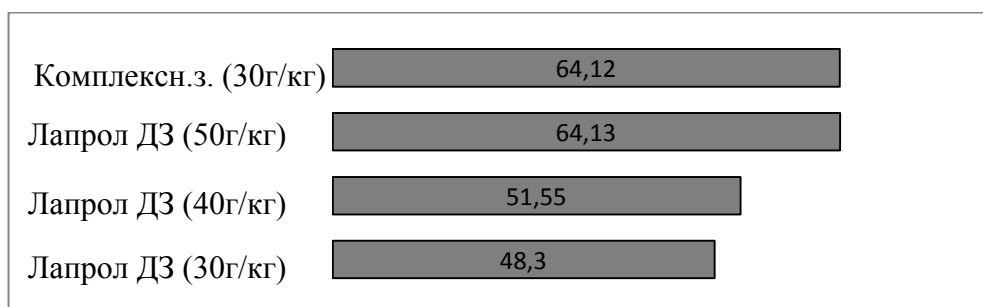


Рисунок 41 – Изменение насыщенности цвета для Аквапола 15 с применением комплексной загустки «Манутекс RS – Лапрол ДЗ»

Данные табл. 36 для хитозана и комплекса на его основе показывают, что печатно-технические показатели образцов практически не отличаются по

цветовым характеристикам. Устойчивость к стирке достаточно высокая, за счет образования нерастворимой пленки хитозана на поверхности ткани. Использование комплексной загустки «Хитозан – Лапрол ДЗ» также улучшает показатель проникновения краски на изнаночную сторону, и повышают мягкость грифа.

Таблица 36 – Основные показатели качества хлопчатобумажной ткани, напечатанной с комплексной загусткой «Хитозан – Лапрол ДЗ»

| Загуститель | Конц. пигмента | Интенсивность окраски, K/S | СП, % | Устойчивость к трению, балл | Устойчивость к стирке, балл | Жесткость EI, сН·мм ² |
|--------------------------------|----------------|----------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| Пигмент голубой фталцианиновый | | | | | | |
| Хитозан | 40, г/кг | 6,08 | 7,22 | 3 | 5/5 | 151,33 |
| «Хитозан – Лапрол ДЗ» | | 5,85 | 4,92 | 3 | 5/5 | 77,01 |
| Пигмент алый | | | | | | |
| Хитозан | 40, г/кг | 5,70 | 5,14 | 3 | 5/5 | 211,22 |
| «Хитозан – Лапрол ДЗ» | | 5,88 | 3,58 | 3 | 5/5 | 111,74 |

Гистограммы на рис. 42 позволяют наглядно оценить вышеизложенное.

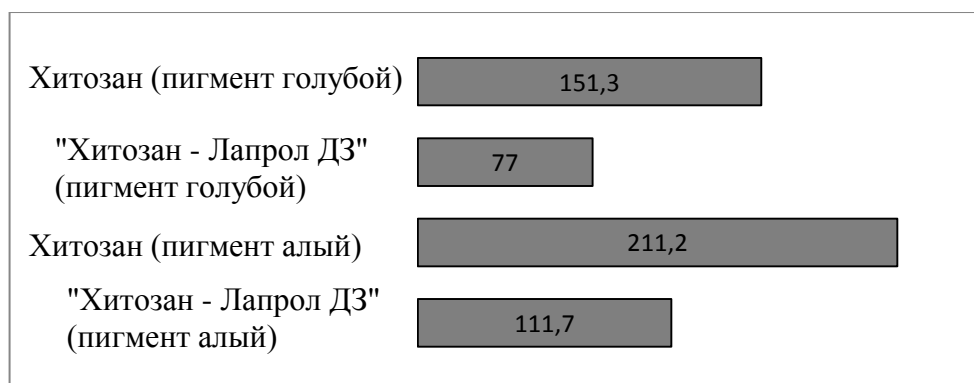


Рисунок 42 – Изменение показателя жесткости (EI, сН·мм²) с применением комплексной загустки «Хитозан – Лапрол ДЗ»

В связи с полученными результатами можно сделать вывод, что использования физической смеси природных и синтетических загусток позволяет улучшить качество печати, в некоторых случаях по колористическим, а в некоторых по печатно-техническим показателям. Каждый из исследуемых

загустителей в комплексной загустке взаимодополняют друг друга, тем самым позволяя получить высококачественные отпечатки на текстильных изделиях с применением отечественного сырья.

3.8 Исследование тканей, напечатанных композициями на основе полиуретановых дисперсий с применением комплексных загусток методом оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ)

Чтобы подтвердить изменения, происходящие с пигментной пленкой на основе печатной композиции с применением комплексного загустителя, поверхность образцов исследована с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопией. Ниже представлены микрофотографии опытных образцов, полученных с применением связующих Аквапол 11 (рис. 43 и 44) и Аквапол 15 (рис. 45 и 46) при модификации загустки Манутекс RS загустителем Лапрол ДЗ, при различном увеличении на оптическом микроскопе. На полученных изображениях можно отчетливо наблюдать, что волокна, покрытые пигментной композицией на основе Лапрола ДЗ, имеют наиболее рыхлую структуру, в отличие от образца, покрытого композицией на основе Манутекс RS. Здесь наблюдается некоторое уплотнение волокон, а при большем приближении можно заметить заполнение пленкой межволоконного пространства. Этот факт в некоторой степени может объяснить жесткость отпечатков. Волокна становятся менее подвижными и более сшитыми. Загустка же на основе Лапрола ДЗ, по-видимому, за счет особых реологических свойств, своей тягучести, несколько иначе ведет себя при нанесении на материал, проникая в поверхностные слои, не нарушая подвижность волокон, как бы обволакивает их. Образец, полученный с применением композиции на основе комплексного загустителя, скорее ближе по изображению микрофотографии образца, полученному с помощью композиции на основе акрилового загустителя Lutexal HEF.

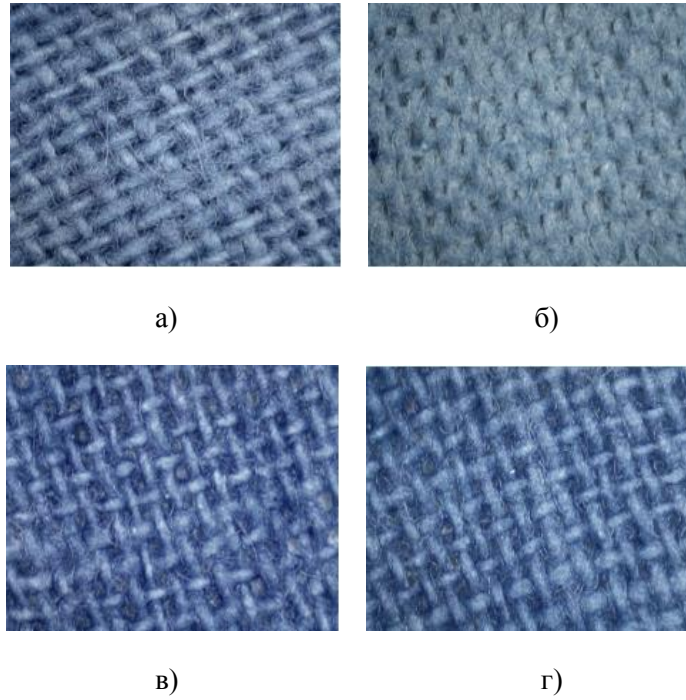


Рисунок 43 – Микрофотографии образцов, полученных с применением загусток Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1) (в), Lutexal HEF (г) для Аквапола 11, увеличение – около 150х

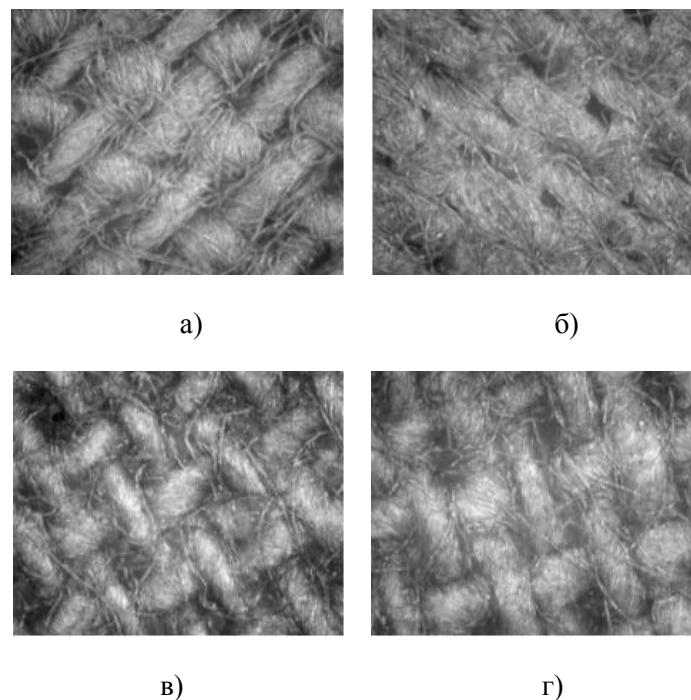


Рисунок 44 – Микрофотографии образцов, полученных с применением загусток Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1) (в), Lutexal HEF (г) для Аквапола 11, увеличение в 200х

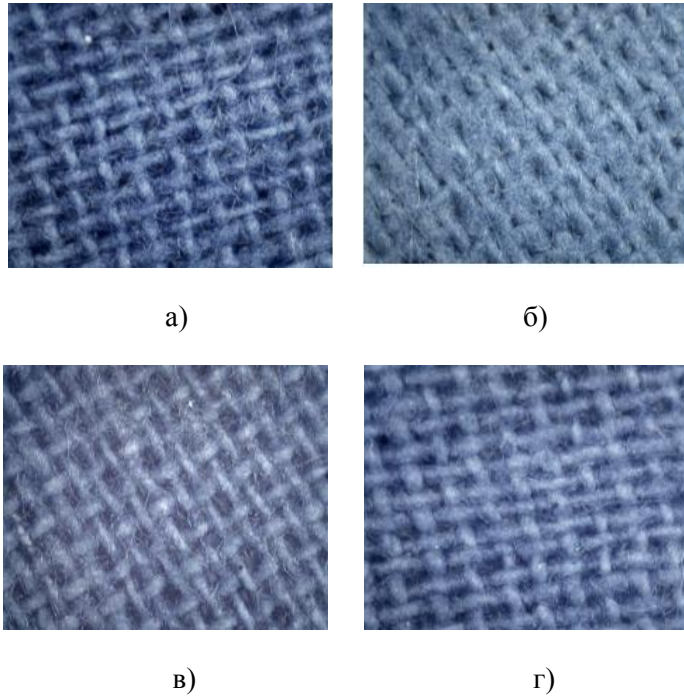


Рисунок 45 – Микрофотографии образцов, полученных с применением загусток Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1) (в), Lutexal HEF (г) для Аквапола 15, увеличение около 150х

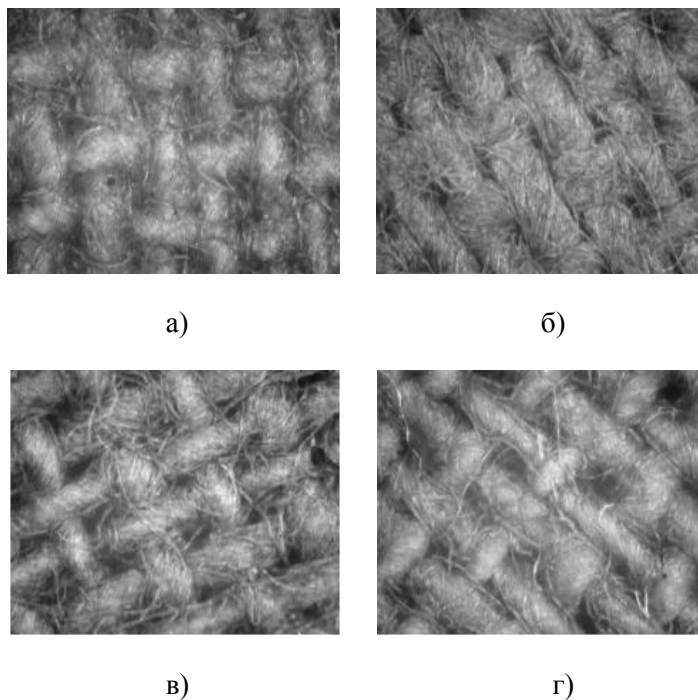


Рисунок 46 – Микрофотографии образцов, полученных с применением загусток Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1) (в), Lutexal HEF (г) для Аквапола 15, увеличение в 200х

Электронно-микроскопические исследования подтверждают предыдущие предположения. Некоторая серо-белая масса (пленка пигментной композиции), на основе загустки Манутекс RS, заполняет все пространство, покрывая несколько пучков волокон в рассматриваемом диапазоне (рис. 47, а). Для Лапрола ДЗ видны некие склейки несплошного характера, а пленка пигментной композиции только обволакивает отдельные волоконца (рис.47, б), что аналогично происходит и в случае комплексного, и в случае акрилового загустителей, рис. 48. Результаты представлены для Аквапола 15.

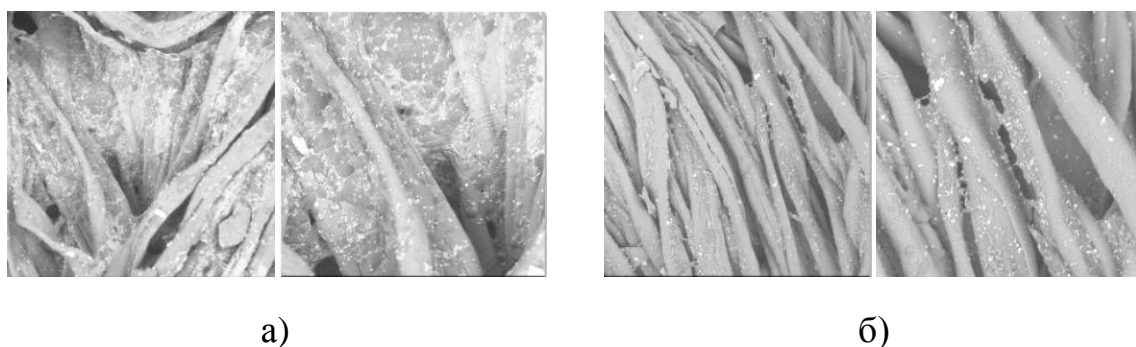


Рисунок 47 – Микрофотографии образцов, напечатанных с применением Манутекс RS (а) и с применением Лапрола ДЗ (б) с увеличением в 1000, 2000х

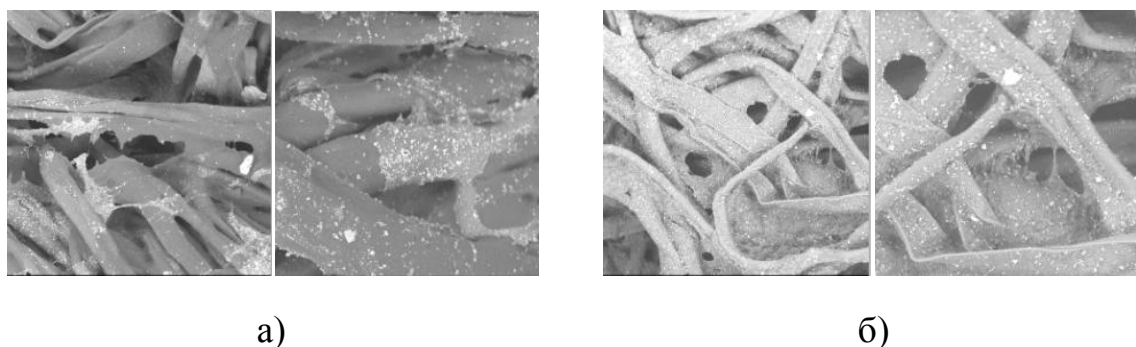


Рисунок 48 – Микрофотографии образцов, напечатанных с применением «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (а) и с применением Lutexal HEF (б) с увеличением в 1000, 2000х

Для хитозана пигментная пленка имеет несколько другую структуру, рис. 50. Появляются чешуйки или крошки, являющиеся, предположительно частицами хитозана, которые рассредоточены по поверхности волокна, при этом не заполняющие межволоконное пространство, а расположенные зонально.

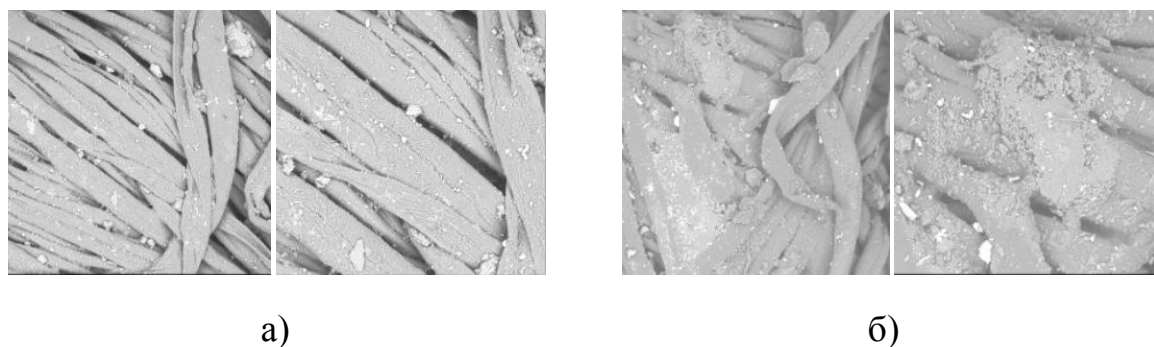


Рисунок 49 – Микрофотографии образцов, напечатанных с применением хитозан (а) и «Хитозан – Лапрол ДЗ» (б) с увеличением в 1000, 2000х

3.9 Исследование поверхности пленок на основе композиций с применением комплексных загусток методом атомно-силовой микроскопии (АСМ)

Зачастую АСМ – изображения текстильных изделий получают с целью анализа состояния покрытий и поверхностей модифицированной продукции [141]. В частности, в данной работе целью стало исследование влияния состава печатных композиций на свойства, полученных с помощью них пигментных отпечатков. Использование метода АСМ при создании новых комплексных загустителей с заданными улучшенными свойствами необходимо, чтобы судить о характерных изменениях, происходящих на пленке, запечатываемого материала, так как известно, что в пигментной печати отсутствует операция промывки, и применяемые в композиции загустители, остаются на поверхности материала, непосредственным образом влияя на гриф.

Для анализа влияния свойств связующего полимера на гриф ткани также рассмотрены ПУД Аквапол 11 и Аквапол 15. Последний, как стало ясно из предыдущих опытов, дает более мягкие и эластичные отпечатки. Данное заключение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

Полученные с помощью атомно-силовой микроскопии изображения достаточно информативны. Визуально определено, что на поверхности пленки, полученной на основе загустки Манутекв RS обнаруживаются многообразные неровности, которые расположены как в виде отдельных кластеров, так и в

скоплениях, формирующих зернистый рельеф с множеством конусообразных пиков. Для загустки на основе Лапрола ДЗ поверхность пленки ровнее, а редкие наиболее выраженные структурные образования имеют гладкую форму. Влияние добавления к модифицированной альгинатной загустке ПУ отражается на снижении количества шероховатых областей и сглаживании поверхности пленки, а также формы соединений, образующихся на ней. Образования на поверхности пленки для композиции на основе комплексного загустителя «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» отличаются как по характеру расположения структур, так и формой.

Наблюдаемые изменения отчетливо проявляются на снимках, представленных как в плоскостных изображениях, так и в трехмерных моделях, полученных в режиме топографии (рис. 50, 51 – для исследуемой площади 25×25 нм, рис. 52, 53 – для площади 5×5 нм).

Важно отметить, что для Аквапола 15 (изображения на рис. 51, 53) данным методом подтверждается получение более мягкого грифа отпечатков. Этот факт хорошо согласуется с картиной на снимках, а также с данными диаграмм шероховатости. Как упоминалось ранее, в качестве полиольного компонента при получении Аквапола 15 используется простой полиэфир. По словам Липатова Ю.С. полимерные цепи с гетеросвязями типа простых полиэфиров обладают повышенной гибкостью, так как определяются внутренним вращением вокруг связи С – О, которое облегчено по сравнению с вращением вокруг связи С – С [31].

Анализ параметров шероховатости поверхности проводился на площади 15×15 нм. Оценка характера диаграмм (рис. 54) показала, что шероховатость для пленки на основе комплексной загустки и каждого из связующих в основном имеет одинаковую высоту, образующих ее структур, в интервале от 0,5 до 1,5 нм. Высоты образований пленки на основе Аквапола 15 и Лапрола ДЗ имеют более узкое распределение этих частиц, причем по характеру пика можно заключить о наибольшем повторении схожих по высоте образований, нежели для других пленок.

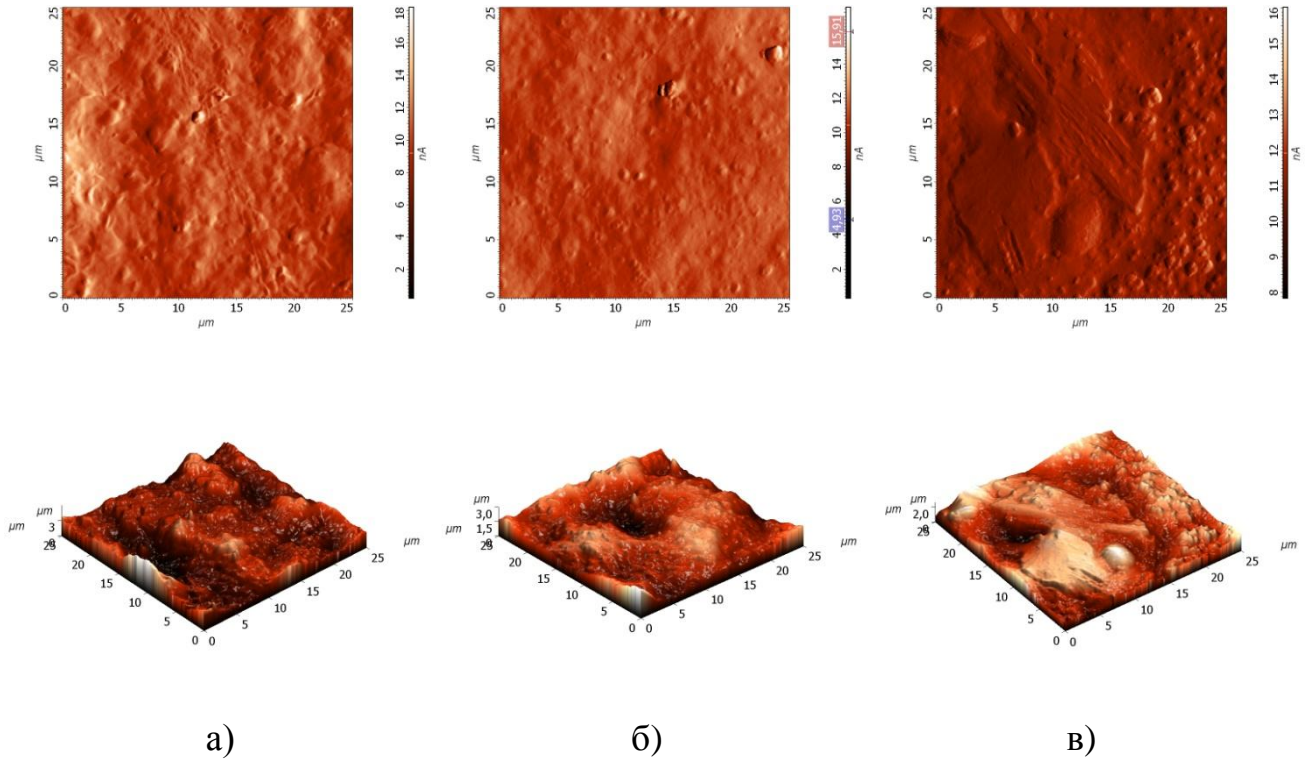


Рисунок 50 – АСМ-изображения для композиции на основе Аквапола 11 (25×25), для загусток: Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в)

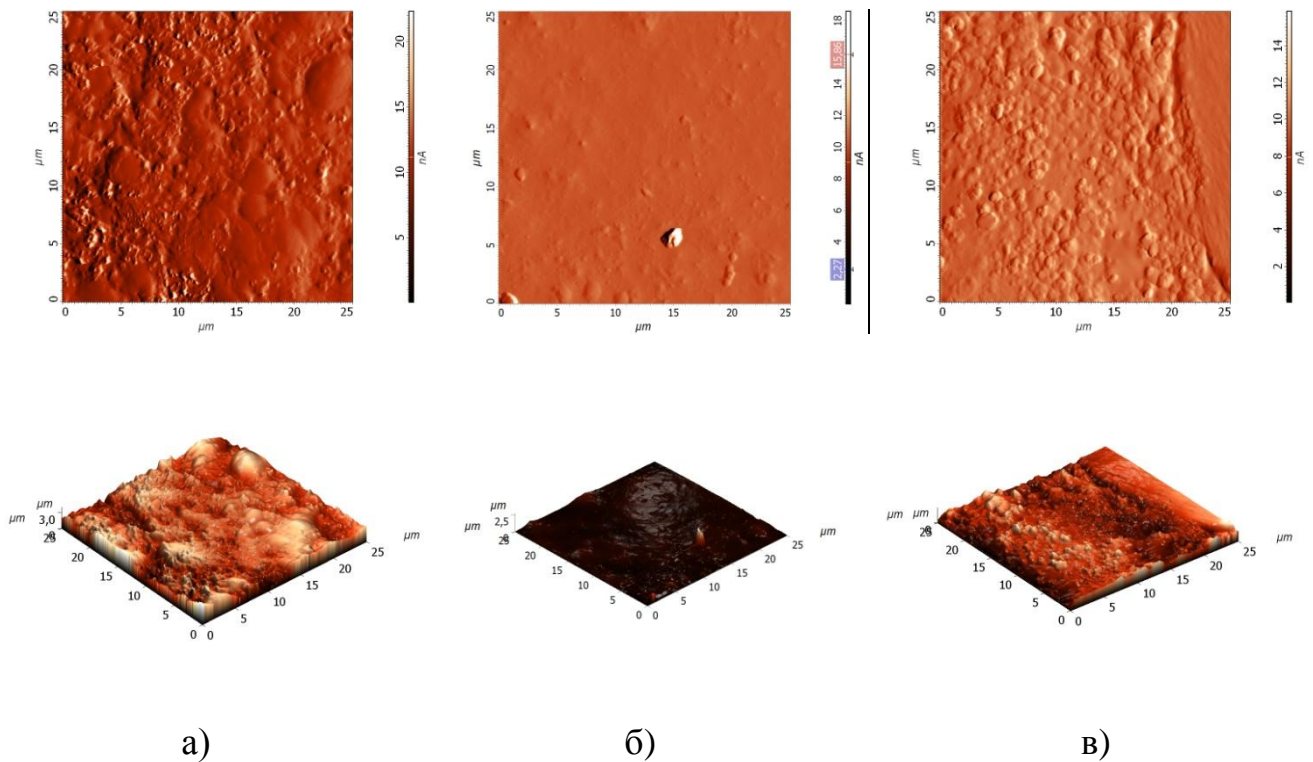


Рисунок 51 – АСМ-изображения для композиции на основе Аквапола 15 (25×25), для загусток: Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в)

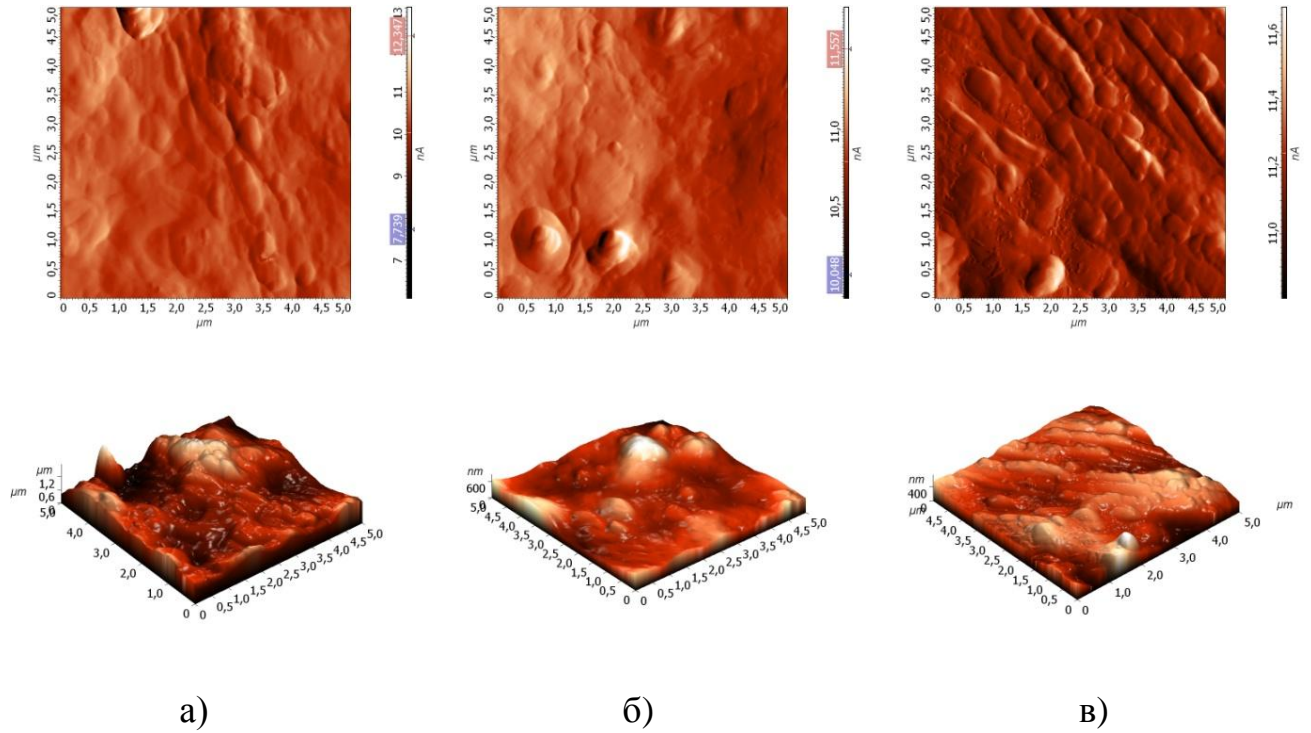


Рисунок 52 – АСМ-изображения для композиции на основе Аквапола 11 (5x5), для загусток: Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в)

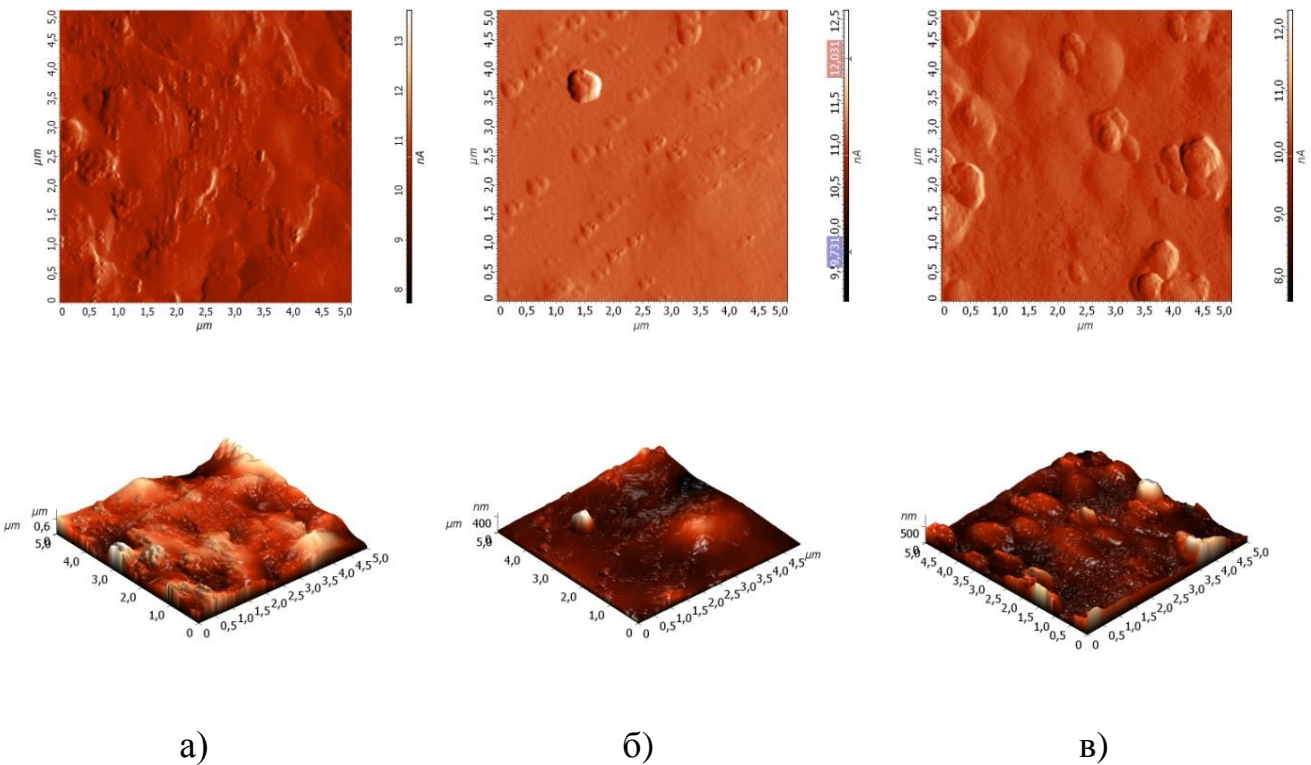


Рисунок 53 – АСМ-изображения для композиции на основе Аквапола 15 (5x5), для загусток: Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в)

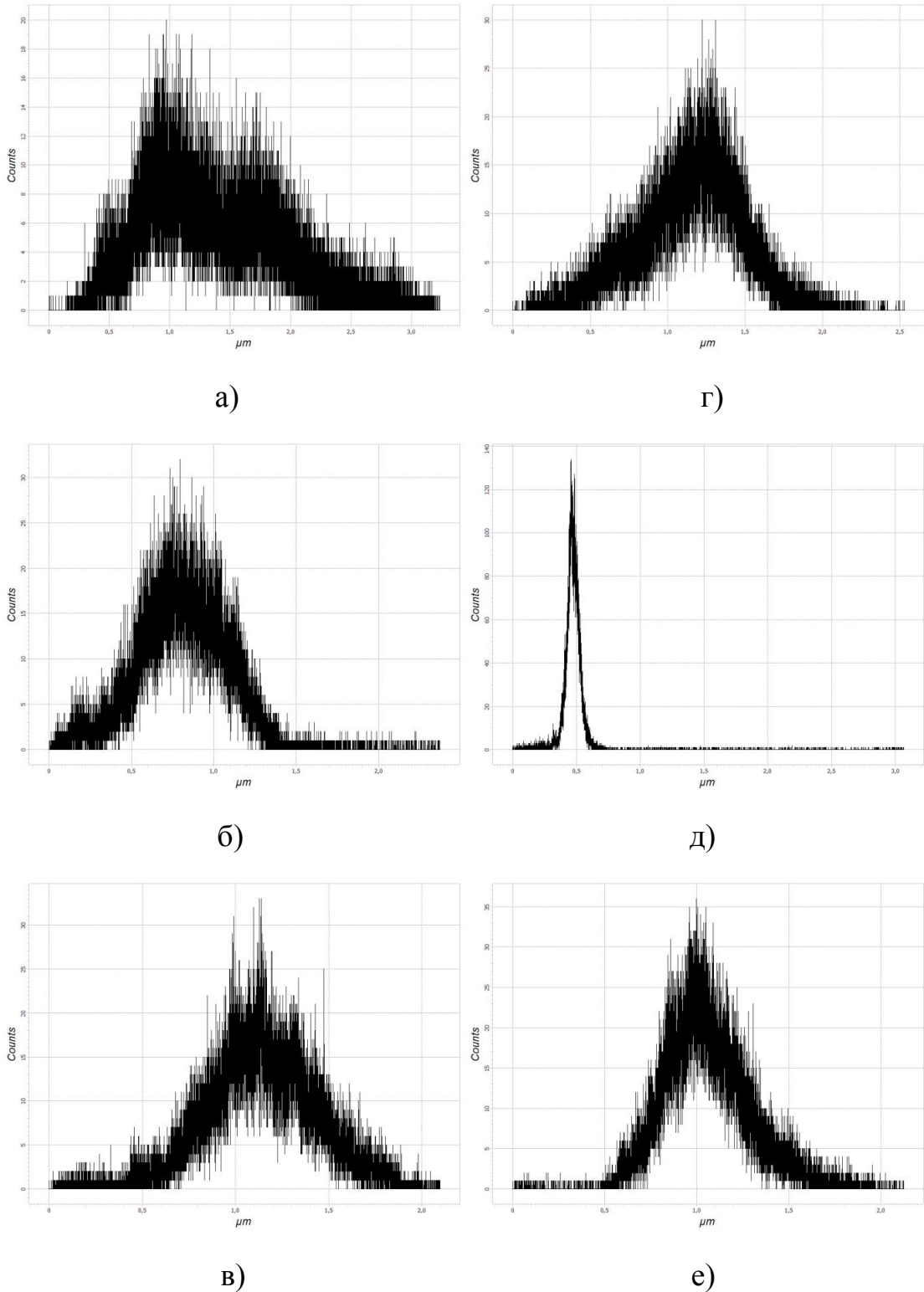


Рисунок 54 – Диаграммы шероховатости для композиции на основе Аквапол 11 (а, б, в), и на основе Аквапола 15 (г, д, е), для загусток: Манутекс RS (а, г), Лапрол ДЗ (б, д), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в, е)

Данные средней арифметической шероховатости говорят об увеличении её значений для образцов на основе Манутекса RS, и снижении для образцов на

основе Лапрола ДЗ. Применение комплексного загустителя позволяет уменьшить количество различных по высоте образований, а также изменить их характер до гладких и ровных, что также подтверждается снижением значения средней арифметической шероховатости. В табл. 37 представлены данные по изменению шероховатости поверхности исследуемых пленок.

Таблица 37 – Параметры шероховатости поверхности пигментных пленок

| ПУД | Средняя арифметическая шероховатость, Sa, нм | | |
|------------|--|-----------|----------------------------------|
| | Манутекс RS | Лапрол ДЗ | «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1) |
| Аквапол 11 | 464,25 | 214,51 | 236,66 |
| Аквапол 15 | 268,08 | 54,34 | 182,14 |

Сравнение параметров средней арифметической шероховатости для пленок с использованием индивидуальных загусток и комплексной показывает, что добавление ПУ компонента к модифицированному альгинатному уменьшает значение шероховатости (при сравнении с жесткой пленкой альгинатного загустителя): для Аквапола 11 – в 1,96 раз, для Аквапола 15 – в 1,47 раз.

Полученные факты свидетельствуют об эффективности применения ПУ загустителя, в качестве компонента комплексной загустки, в смеси с ПУ связующими для получения мягких отпечатков с высокой эластичностью.

ВЫВОДЫ:

1. На основании сравнительного анализа печатно-технических свойств композиций на основе ПУ пленкообразующих полимеров импортного производства и акриловых связующих для пигментной печати обоснована перспективность применения класса ПУ, с помощью которого можно получить прочные и интенсивные отпечатки с мягким грифом и другими дополнительными свойствами.
2. Проведен отбор наиболее эффективных пленкообразующих ПУД в качестве связующих в пигментной печати из ряда препаратов отечественного производства. Установлены концентрационные зависимости влияния применения дополнительных сшивающих агентов при использовании марок Аквапол 12, 21, 23 на совместимость компонентов и эффективность печати (мягкость грифа и прочность отпечатков).
3. Показано, что ПУД отечественного производства марки Аквапол 11 и 15 по ряду критериев (эластичность, адгезионная прочность, устойчивость к физико-химическим и физико-механическим воздействиям, дисперсность, прозрачность, совместимость с компонентами композиции) могут быть рекомендованы в качестве связующих в пигментных печатных красках.
4. На основании комплексной оценки реологического поведения исследуемых дисперсий (Аквапол 11 и 15) в составе композиций на основе различных по природе печатных систем, рекомендованы оптимальные концентрации современных загущающих веществ, обеспечивающих высокое качество узорчатой расцветки текстильных материалов. Показана стабильность свойств разработанных композиций при хранении, а также особенность реологического поведения ПУ загустителей импортного и отечественного производства, характеризующегося ростом вязкости при малых напряжениях сдвига, что определяет преимущество работы с такими загустителями при высоких скоростях.

5. Оценка колористических показателей печати показала, что использование ПУД в печатных композициях импортного производства позволяет достичь высоких показателей интенсивности окраски, в некоторых случаях улучшить показатели традиционных связующих.
6. Установлено, что добавление наполнителей, в том числе пигментов, не влияет на прочность пленки Акваполов 11 и 15 и их адгезию к волокну, а высокая фиксация обусловлена образованием как сил адгезии, так и сильных межмолекулярных связей за счет наличия уретановых и мочевиновых групп, что подтверждено методом ИК-спектроскопии.
7. Методом ТГА показано, что в условиях эксплуатации наполненные пленки предлагаемых печатных композиций термоустойчивы при температурных режимах до 225-250° С, что подтверждается испытаниями глажения.
8. Разработана технология печатания рекомендуемыми пигментными композициями на основе ПУ связующих на станках карусельного типа с помощью сетчатых шаблонов. Предложена наиболее оптимальная линиятура сетки для всех изучаемых композиций (№ 61), возможно использование более мелких сеток. Показано, что водные композиции достаточно долго не высыхают и не «забивают» сетку шаблона. Установлена высокая эффективность фиксации пленок при температурном режиме от 90° С при времени 3 минуты. Композиции на основе предложенных ПУД обеспечивают качественные отпечатки на различных видах текстильных материалов, с мягким грифом, четкими контурами рисунков, сравнительно высокими показателями интенсивности окраски, а также устойчивые к физико-механическим воздействиям.
9. Оптимизированы предлагаемые рецептуры печатных композиций за счет применения разработанных комплексных загусток. Показано, что загустки на основе модифицированного альгината и хитозана совместимы с уретановым загустителем Лапрол ДЗ, и в оптимальных соотношениях (10:1) обеспечивают получение более мягкого грифа напечатанных материалов, что подтверждено методами микроскопии.

10. Доказана возможность получения конкурентоспособных напечатанных текстильных изделий и материалов за счет применения разработанных композиций, на основе экологичных отечественных связующих веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. Волхонская, Н.С. Универсальность, экономичность, экологичность / Волхонская Н.С., Веденева С. // В мире оборудования. – 2005. – № 2.– С. 53.
2. Волхонская, Н.С. Основные тенденции в использовании пигментных композиций в текстильной промышленности / Волхонская Н.С. // Текстильная химия. Специальный выпуск РСХТК. – 1996. – №1 (8). – С. 11-13.
3. Костына, М.В. Применение водных дисперсий сульфированных полиэфируретанов в качестве связующих пигментных печатных красок: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.19.03 / Костына Марина Владимировна. – Херсон, 1996.
4. Карпов, В.В. Состояние и тенденции развития производства красителей и ТВВ в России и СНГ / Карпов В.В., Быстрицкий Г.И. // Текстильная химия. – 1995. – №1(6). – С. 48-56.
5. Липатова, И. Препараты для экономичной пигментной печати (Институт химии растворов РАН) / Липатова И., Макарова Л., Лосев Н., Корнилова Н. // В мире оборудования. – 2008. – № 2. – С. 28.
6. Кричевский, Г.Е. Химия и жизнь текстиля / Кричевский Г.Е. // Текстильная промышленность. – 2000. – №6. – С.13-14.
7. Грузинцева, Н.А. Применение функции желательности для оценки качества хлопчатобумажных тканей / Грузинцева Н.А., Сташева М.А., Никифорова Е.Н. // Известия вузов. ТТП. – 2007. – №6С(304). – С.40-44.
8. Кричевский, Г. Е. Химическая технология текстильных материалов. Т. 2 - М., 2001. – С. 415-430
9. Патент 2190053, RU, Закрепляющая композиция для печати тканей пигментами / Липатова И.М., Макарова Л.И., Юсова А.А., Морыганов А.П., Рыжаков А.В., Иванова Л.И., Денисенко В.П., заявлен 10.01.2001., опубликован 27.09.2002
10. Алёшина, А.А. Современное состояние и перспективы развития

- пигментной печати / Алёшина А.А., Козлова О.В., Мельников Б.Н. // Изв. вузов, ХХТ. – 2007. – Том 50 (6). – С. 3-8.
11. Прусов, А.Н. Реологические модификаторы – регуляторы физико-химических и физико-механических свойств водно-дисперсных систем [Электронный ресурс] / Прусов А.Н., Алексеева О.В., Рожкова О.В., Ротенберг И.М., Иванникова Л.Б. // Текстильная химия. – Режим доступа: <http://www.textileclub.ru/index.php?option=articles&task=viewarticle&artid=80&Itemid=3>
 12. Польшкин, О. Шелкография, трансфер, «цифра» - декорируем текстиль / Польшкин О. // Рекламные технологии. – 2008. – №3. – С.46-48.
 13. Григурко, В. Трафарет сегодня – простой повтор или творчество? / Григурко В. // Текстильная промышленность. – 2007. – №10. – С. 62-65.
 14. Литунов, С.Н. Технология трафаретной печати: учебное пособие / Литунов С.Н., Щеглов С.А. – Омск.: Изд-во ОмГТУ, 2004. – 175 с.
 15. Печать на ткани, текстиле, одежде. Шелкография [Электронный ресурс]. – М: Производственная компания printfabric, 2014. – Режим доступа: printfabric.ru
 16. Степанова, Е. Проблемы и перспективы трафаретной печати в России / Степанова Е. // Скринпринтинг.ru. – 2013.
 17. Штучная трафаретная печать по трикотажу – гарантия успеха // Легкая промышленность. Курьер. – 2013. – №7. – С.26-27.
 18. Сергунина, А. Трафаретные станки карусельного типа / Сергунина А. // Print Week (Россия). – 2006. – № 14. – С. 33.
 19. Шелкотрафаретное оборудование [Электронный ресурс]. – Краснодар: Центр Полиграфия. On-line каталог. Оборудование для шелкографии, 2014. – Режим доступа: <http://www.ug.offpoly.ru/shop/?gid=101>
 20. Беляева, Н. Азбука шелкографии: параметры трафаретных сеток [Электронный ресурс] / Н. Беляева. – М.: Atdesign, 2014. – Режим доступа: <http://www.atd.ru/base/articles/detail/16414/>
 21. Шпицнер, К. Печатание текстильных материалов: Пер. с нем. / К.

- Шпицнер – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 208 с.
22. Klemm Martin Нанесение печатных красок на изделия / Klemm Martin // Textilveredlung. – 2005. – №11-12. – С.26-28, Нем.
23. Сенахов, А.В. Пути повышения качества напечатанных текстильных материалов / Сенахов А.В. // Журн. Всесоюзн. хим. общества им. Д.И.Менделеева, том XXVI. – 1981. – №4. – с.30(390).
24. Алёшина, А.А. Композиции на основе нового метакрилстирольного сополимера для печати текстильных материалов пигментами: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02 / Алёшина Александра Александровна. – Иваново. – 2010. – 143 с.
25. Ихтиярова, Г.А. Изучение физико-химических и колористических свойств напечатанных тканей загустителем из бетонитовой глины и синтетических полиакрилатов / Ихтиярова Г.А. // Пластические массы. – 2009. – №2. – С. 32-34.
26. Краски для трафаретной печати по текстилю Mnoukian&Argon // В мире оборудования. – 2008. – №5(80).
27. Белокурова, О.А. Перспективные технологии, материалы и оборудование для текстильной печати: учебное пособие / О.А. Белокурова, Т.Л. Щеглова. – Иваново: Иван. Гос. Хим.-технол. Ун-т., 2008. – 72 с.
28. Полиуретаны – современные плёнкообразователи для высококачественных ЛКМ (по материалам зарубежной печати) // ЛКМ (Новые сырьевые материалы. НТЖ - научно-технический журнал, 75 лет Изобретению ПУ). – 2012. – №7.
29. Липатов, С.Ю. Исследование связи между условиями синтеза уретановых сополимеров и их структурой и свойствами: автореф. дис. ... канд. хим. наук : М., 1978. – 16 с.
30. Кузнецова Т.М. Развитие рынка полиуретана – перспективное направление повышения эффективности российской нефтехимии. Часть 1 / Нефтехимический комплекс России. Ежемесячный бюллетень. – 2008. – №5. – с. 23-28

31. Липатов, Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л.М. Сергеева – Киев: Наукова думка, 1970. – 280с.
32. Мищенко, А.В. Использование полиуретановых иономеров в пигментных печатных системах: преимущества и проблемы / Мищенко А.В. // Текстильная химия. – 1997. – №2(11). – С. 75-80.
33. Керча Ю.Ю. Физическая химия полиуретанов. – Киев: Наукова думка, 1979. – 224с.
34. Саундерс, Дж. Х. Химия полиуретанов / Дж. Х. Саундерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. – 470с.
35. Takakanov, O.G. Photodestruction and photooxidative destruction of polyurethanes / Takakanov O.G., Nevskij L.V., Beljakov V.K. – J. Polym. Sci. Part C, 1968. V. 23. Is. 1. P. 193-199.
36. О пенополиуретане [Электронный ресурс]. – ООО «Спецтехника-Украина». – 2009. – Режим доступа: <http://www.spt-ukr.com/news/203>
37. Лазурин, Е.А. Достижения в области получения уретановых латексов / Е.А. Лазурин, В.Г. Самородов, Г.Н. Спиридонова. – М.: ЦНИИ ИТЭИ нефтехим., 1987. – с. 66
38. Trapani A. Et.al. PPSJ. 2010. V.200, №4547. P. 19-20
39. Мищенко, А.А. Разработка экологически эффективной полиуретановой дисперсии для водостойких покрытий: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.06. / Мищенко Алексей Александрович. – М., 2014. – 145с.
40. Сухорукова, С.А. Синтез анионактивных полиуретановых иономеров / Сухорукова С.А., Левченко Н.И., Греков А.П. // Укр. хим. журнал. – 1984. – 47. – № 3. – С. 286-288.
41. Мищенко, А.В. Разработка и физико-химическое обоснование композиций на основе водных дисперсий полиуретановых иономеров для печатания пигментами: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.19.03. / Мищенко А.В. – Херсон, 1994. – 37 с.
42. А.С. 1286604 СССР, МКИ С08L 1/08. Способ получения полиуретановой дисперсии / В.М. Непышневский и др.

43. Морыганов, А.П. Материалы 1 конгресса химиков-текстильщиков и колористов / Морыганов А.П., Кричевский Г.Е. – 1995. – №1(6), с.30-45.
44. Штейнберг, С.А. Пленкообразование из латексов / С.А. Штейнберг, Ю.В. Грубман, В.В. Черная, М.И. Шепелев. – М.: ЦНИИ ТЭИ нефтехим.- 1970.
45. Никитенкова, В.Н. Разработка технологии печатания хлопчатобумажных тканей пигментными красителями с использованием хитозана: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02. / Никитенкова Валентина Николаевна. – М., 2002. – 174 с.
46. Bille H.E., Krüger R.P. // *Melliand Textilber.* – 1970. – Bd.51. – №10. – s.1201 – 1214.
47. Defosse P. *The Rubber Plastics Age*, v. 38. – 1957. – №3. – С.257-261.
48. Соколов, С.И. Сб. Механизм процессов образования из полимерных растворов и дисперсий / С.И. Соколов, Е.Г. Федосеева, Р.И. Фельдман, Б.В. Штарх.– М.: Изд-во «Наука», 1966. – с.180-184.
49. Libert F.P. // *Paint Technologies.* 1960. – v. 24. – №2. – P. 28-34.
50. Узина, Р.В. Латексно-сажевые составы для пропитки шинного корда / Узина Р.В., Достян М.С., Гусева В.И., Калинина А.А. // *Каучук и резина.* – 1957. – №12. – С. 11-18.
51. Manson S.A., Sperling L.H. (1976). *Polimer Blends and Composites*, Heyden, New York
52. Klempner D., Frich K.C. (1974). *Adv. Urethane Sci. a. Technol.*, 3,14.
53. Corish P.J., Powell B.D.W. (1974). *Rubber Chem. And Technol.*, 47, 481.
54. Композиционные материалы на основе полиуретанов: Пер. с англ./ Под ред. Ф.А. Шутова – М.: Химия, 1982. – 240с.
55. Костына, М.В. Применение полиуретановых латексов в качестве связующих при печатании пигментами / Костына М.В. и [и др.]. – Херсон. Индустр. Ин-т. – 1990. – С.26 – 30.
56. Сперлинг, Л. Взаимопроникающие полимерные сетки и аналогичные материалы / Сперлинг Л.; пер. с англ. – М.: Мир, 1984.
57. Melchiors, M. Recent developments in aqueous two-component polyurethane

- (2K-PUR) coatings / Melchioris M., Sonntag M. // Progress in Org. Coat. – 2000. – V.40. – P. 99.
58. Головков, П. В. Влияние типа активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий / Головков П. В., Короткова Н. П., Потапочкина И. И. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6.
59. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершневу. – М.: Высш. шк., 1988. – 312с.
60. Степанов, А.С. Загустители и печатные краски / А.С. Степанов. – М.: Легкая индустрия. – 1969. – с.170-180.
61. Морыганов, А.П. Использование механохимически модифицированных крахмальных препаратов в текстильном производстве / Морыганов А.П., Липатова И.М. // Легпромбизнес «Директор». – 2001. – №10(36). – С.34-35.
62. Мищенко, А.В. Использование упронила в качестве загустителя пигментных печатных красок / Мищенко А.В., Яновская О.В., Антоненко Т.А. // Ресурсосберегающие технологии: сборник научных трудов. – К., 1993. – С. 99-102.
63. Oberyukhtina, I. A. Physicochemical Properties of Solutions of Sodium Alginate Extracted from Brown Algae Laminaria Digitata / I. A. Oberyukhtina, K. G. Bogolitsyn, N. P. Popova // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2001. – Volume 74, Issue 10. – p.1645-1649.
64. Ниезов, Э.Д. Новый загуститель на основе карбоксиметилкрахмала и водорастворимых полимеров для набивки хлопчатобумажных тканей / Ниезов Э.Д., Шарипов М.С., Амонов М.Р., Абдиева Ф.И. // Пластические массы. – 2010. – №11. – С. 48-50.
65. Патент 2202668, RU, Краска для печати тканей пигментами / Липатова И.М., Макарова Л.И., Юсова А.А., Морыганов А.П., Рыжаков А.В., Никонова Л.А., Денисенко В.П., заявлен 10.01.2001., опубликован 20.04.2003

66. Химия и технология крахмалов. Пром. Вопросы под ред. Р.Л. Уистлера и Э.Ф. Паполя, перевод с англ. Пищ. пром. 1995.- 420с.
67. Sasaki T. Effect of wheat starch characteristics on the gelatinization, retrogradation and gelation properties. // Japan agricultural research quarterly. – Japan, 2005. – №39(4), - p. 253-260.
68. Ихтиярова, Г.А. Изучение физико-химических свойств смешанных загусток на основе карбоксиметилкрахмала из синтетических акриловых полимеров / Ихтиярова Г.А. // Текстильная промышленность. – 2011. – №2. – С. 50-53.
69. Ихтиярова, Г.А. Создание высокоэффективных смешанных загусток и разработка технологии печатания хлопчатобумажных тканей на их основе: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 05.19.03. / Ихтиярова Гульнора Акмаловна. – Ташкент, 2012. – 37с.
70. Сафонов, В.В. Химическая технология и дизайн текстильных материалов: учебное пособие / В.В. Сафонов, А.Е. Третьякова, И.М. Шкурихина, И.И. Меньшова, М.В. Пыркова. – М.: ГОУВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина». – 2008. – 343с.
71. W. Schwindt. Ibid., 58, 1009 (1977)
72. Волхонская, Н.С. Синтетический загуститель Сопан для печати кубовыми красителями [Текст] / Волхонская Н.С., Казарян М.З., Сенахов А.В., Садов Ф.И. // Журн. Крашение и отделка тканей. – 1972. – №1. – С.6-12.
73. Кричевский, Г.Е. Химическая технология волокнистых материалов [Текст]: учеб. / Г.Е. Кричевский, М.В. Корчагин, А.В. Сенахов. – М.: Легпромбытиздат, 1995. – 610 с.
74. Советская энциклопедия [Текст], Т.3 Энциклопедия полимеров / под ред. Каргина В.А. – М.: 1972. – С.43
75. Мельников, Б.Н. Роль текстильных вспомогательных веществ. Прогресс текстильной химии и технологии, Рос. Хим. Ж. (Ж. Ром. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева) / Мельников Б.Н. – 2002. – т. XLVI. – №1.
76. S. Heiman, K. Dachs. Ibid., 53, 580 (1972)

77. A. Seves, B. Focher, A. Crace. *Tintoria*, 68, 1 (1972)
78. Жидкова, В.В. Реологические свойства печатных составов на основе интерференционных пигментов / Жидкова В.В., Дащенко Н.В., Киселев А.М. // *Технология текстильной промышленности*. – 2013. – №5(347). – С. 64-70.
79. Глухова, А.Г. Исследование загустителей, синтезированных на основе полиэтоксилатов, модифицированных диизоцианатами / Глухова А.Г. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729 – 3774*, Херсон. – 2013. – 3/6 (63). – С. 8-11.
80. Патент 2268275, RU, Водно-дисперсионный лакокрасочный состав / Потеемина Т.Ф., Манеров В.Б., Покровская Н.А., Куколева Ю.В., заявлен 04.12.2003., опубликован 20.01.2006
81. Антоненко, Т.А. Лапрол ДЗ. Олигомерный загуститель для водных систем [Текст] / Антоненко Т.А. // Информационный листок №116. Серия Р.61.65.09. – Владимир: ЦНТИ, 1993. – 2с.
82. Мищенко, А.В. Структура и механизм реологического поведения полиуретановых гелей [Текст] / Мищенко А.В., Костыря Н.И., Антоненко Т.А. // *Украинский химический журнал* – 2000.Т.66. – №2. – С.120-123.
83. Херберт Агстер Пигментная печать и экология. Мягкая химия: мечта и реальность // *Текстильная химия. Специальный выпуск РСХТК*. – 1996. – №1 (8). – С.13-21.
84. Chavan R. Bajaj P., Goyal M. Pigment printing of cotton methacrylic acid based synthetic thickeners // *Text. Technol. Dig.*- 1994, № 5, p. 48.- Англ.
85. Одинцова, О.И. Оценка эффективности использования отечественных акриловых полимеров в пигментной печати / Одинцова О.И., Козлова О.В., Смирнова О.К., Мельников Е.Н. // *Текстильная химия*. – 1998. – №1(13). – С.24-28.
86. Кулиш, И.Н. Расчёт термодинамических параметров полимеров и оценка степени их совместимости в композиционных полимерных плёнках, формирующих на текстильных материалах матовые эффекты / Кулиш И.Н.,

- Мищенко А.В. // Вісник ТУП. – Хмельницький, 2000. – Ч.2. – №3. – С.52-56.
87. Епишкина, В.А. Реологические и печатные свойства синтетических загустителей для пигментной печати / Епишкина В.А., Киселев А.М., Целмс Р.Н., Васильев В.К. // Известия вузов. ТТП. – 2006. – №6 (294). – С. 70-72.
88. Целмс, Р.Н. Создание композиций на основе акриловых сополимеров для процессов печатания текстильных материалов пигментами и активными красителями: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02. / Целмс Роман Николаевич. – Санкт-Петербург. – 2010. – 16с.
89. Патент 2383672, RU, Состав для придания формоустойчивости деталям швейного изделия / Комарова А.А., Горелова А.Е., Корнилов Н.Л., Веселов В.В., Потапочкина И.И., Логинова С.Е., заявлен 09.01.2008., опубликован 10.03.2010
90. Захарченко, А.С. Обоснование и разработка технологий заключительной отделки текстильных материалов с использованием отечественных стиролметакриловых и уретановых полимеров: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02. / Захарченко Антон Сергеевич. – Иваново, 2013. – 16с.
91. Меленчук, Е.В. Использование новых плёнкообразующих полимеров в процессах пигментного колорирования тканей технического назначения / Меленчук Е.В., Козлова О.В. // Известия вузов. ХХТ. – 2010.
92. Морыганов, А.П. Проблемы и перспективы огнезащитной отделки текстильных материалов // Доклад на семинаре РСХТК «Прогрессивная технология заключительной отделки текстильных материалов – гарантия конкурентоспособности» / Морыганов А.П., Коломейцева Э.А. – Москва. – 2001.
93. Меленчук, Е.В. Технология крашения текстильных материалов пигментами / Меленчук Е.В., Захарченко А.С., Козлова О.В. // Известия вузов. ТТП. – 2010. – №7(328). – С.37-40.
94. Потапочкина, И.И. Полиуретановые дисперсии предприятия «Макромер» / Потапочкина И.И. // Полиуретановые технологии. – 2007. – №1(8).
95. Оборудование для производства пенополиуретана [Электронный ресурс]. –

- Кемерово: Бизнес статьи. Оборудование, 2014. – Режим доступа: <http://yesyes.ru/business-128-page-1.html>
96. Терентьева, Н.Н. Синтез и свойства полиуретанов: Лабораторный практикум по дисциплине «Химия полиуретанов» / Н.Н. Терентьева, В.А. Данилов, М.В. Кузьмин, С.М. Верхунов, С.Ю. Васильева // Чуваш. ун-т. Чебоксары. – 2005. – 94 с.
97. Патент 2488602, RU, Способ получения термоэластопластичных полиуретанов / Михайлов Ю.М., Терешатов В.В., Сеничев В.Ю., Ганина Л.В., Смирнов В.С., заявлен 30.08.2011., опубликован 27.07.2013
98. Полиуретановые краски [Электронный ресурс]. – М.: Tikkurila, 2014. – Режим доступа: <http://www.tikkurila-powder.ru/poroshkovye-kraski/vidy-poroshkovyx-krasok/poliuretanovye-kraski.html>
99. Патент 2489451, RU, Полиуретановые покрытия, характеризующиеся улучшенной межслоевой адгезией / Аклиан Як (US), Танг Гуанлян (US), Абрами Сиаманто (US), заявлен 28.08.2008, опубликован 10.08.2013
100. Котельников, С.А. Исследование свойств связующего на основе линейного олигоэфируретана / Котельников С.А., Ермилов А.С., Гимазисламова М.И. // Пластические массы. – 2012. – №8. – С. 9-13.
101. Райт, П. Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ. / Райт П., Камминг А. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
102. Кольцов, Н.И. Полиуретаны / Кольцов Н.И., Ефимов В.А. // Полиуретановые технологии. – 2005. – №2. – С.2-12.
103. Патент 2220168, UA, Полимерная композиция / Малышева Т.Л., Матюшов В.Ф., Герега С.В., заявлен 10.04.2001., опубликован 27.12.2003
104. Киселев, А.М. Методические указания по проведению вискозиметрических измерений / Киселев А.М. и др – СПб.: СПГУТД, 1995.
105. Сенахов, А.В. Свойства загусток и качество печати / А.В. Сенахов. – М.: МТИ, 1979.
106. Нахратов, В.В. Разработка технологии печатания текстильных материалов с поливинилхлоридным пленочным покрытием водными

- пигментными составами: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.02. / Нахратов Владимир Владимирович. – СПб., 2005. – 160с.
107. Кирюхин, С.М. Лабораторный практикум по текстильному материаловедению (текстильные полотна): учебное пособие для вузов, 3-е изд., перераб. и доп./ С.М. Кирюхин, Е.С. Шустов [и др.]. – М.: 2013. – 245с.
108. Горчакова, В.М. Лабораторный практикум по курсу «Физико-химические способы производства нетканых материалов»: учебное пособие / В.М. Горчакова, С.А. Овчинникова. – М.: МТИ, 1981. – 80с.
109. Практикум по химической технологии отделочного производства: учебное пособие / под ред. Сафонова В.В. – М.: ГОУВПО «МГТУ имени А.Н.Косыгина», 2008. – 595с
110. Щербаков, В.П. Прикладная и структурная механика волокнистых материалов / В.П. Щербаков. – М.: 2013. – 304с.
111. Кирилов, Е.А. Цветоведение [Текст]: учебное пособие / Е.А. Кирилов. – М.: Legprombutisdat, 1987. – 128с.
112. Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных / Р.Г. Жбанков. – Минск.: Наука и техника. – 1964. – 338с.
113. Методы исследования в текстильной химии: Справ. / Под ред. Г.Е. Кричевского – М.: 1993. – 401с.
114. US Pat. RE37,299 Atomic Force Microscope (Reissued Pat. No. 5,144,833)
115. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии: учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. Российская академия наук, Институт физики микроструктур / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород: 2004. – 110с.
116. Антипова, Е.А. Современные полиуретановые, эпоксидные, ПУ-акрилатные и эпоксиакрилатные связующие для промышленных ЛКМ производства ООО «НПП Макромер» / Антипова Е.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С. // Экономика и статистика. – 2012. – №9.
117. Семеченко, В.К. Избранные главы теоретической физики. Издание второе, испр. и доп. / В.К. Семеченко. – М.: Просвещение. – 1966. – 396 с.

118. Oliver, W.C. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology / Oliver W.C., Pharr G.M. // *Ibid.* – 2004. – №19. – P.3-20.
119. Смирнова, В.Н. Оценка жесткости макромолекулы медно-аммиачного комплекса целлюлозы в растворе / Смирнова В.Н. [и др.] // *Хим. Волокна.* – 1988. – С.23-24.
120. Relationships between hardness, elastic modulus, and the work of indentation / Cheng Yang-Tse, Cheng Che-Min. // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – V.73, №5. – P. 614-616.
121. Nianwei, Yin. Two-stage mathematical model of ultrasonically initiated emulsion polymerization part one / Nianwei Yin, Keqiang Chen // *Polymer.* – 2005. – P.67.
122. Indentation problems / Doener M. F., Nix W.D. // *J. Mater. Res.* – 1986. – №1. – P.601-614.
123. Pat. 61 – 21103 Japan. – 1986.
124. Овчинникова, С.А. Адгезия в нетканых материалах. Образование пленок из латексов высушиванием / С.А. Овчинникова. – М.: МТИ имени А.Н.Косыгина, 1981. – 39с.
125. Разуваев, А.В. Практические рекомендации по пигментной печати текстильных материалов / А.В. Разуваев // *Рынок легкой промышленности.* – 2005. – С.45.
126. Нобль Р. Дж. Латексы в технике. – Л.: Госхимиздат, 1962, 466с.
127. Никольская, С.А. Заключительная отделка текстильных материалов: методические указания для студентов технологических специальностей / Под ред. Л.А. Гарцевой, Т.В. Федоровой. – Иваново, ИГТА, 2007 – 32с.
128. Андреевская, Г.Д. Высокопрочные ориентированные стеклопластики / Г.Д. Андреевская. – М.: Наука, 1968. – 363с.
129. Кричевский, Г.Е. Химическая технология текстильных материалов / Г.Е. Кричевский, М.В. Корчагин, А.В. Сенахов. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 640с.

130. Мищенко, А.А. Водные полиуретановые дисперсии, не содержащие растворителя / А.А. Мищенко, Н.П. Короткова, В.С. Лебедев, Ю.Т. Панов, Е.Э. Кузнецова, В.В. Сафонов // Лакокрасочные материалы и их применение (ЛКМ). – 2014. – №1-2. – С. 18-21.
131. Уилкинсон, У. Неньютоновская жидкость / У. Уилкинсон. – М.: Мир, 1964. – 216с
132. Сенахов, А.В. Загустки, их теория и применение / А.В. Сенахов, В.В. Коваль. – М.: Легкая индустрия – 1972. – 304с.
133. Арет, В.А. Инженерная реология жиросодержащих пищевых продуктов / В.А. Арет, Г.П. Забровский, Б.Л. Николаев, Л.К. Николаев. – Санкт - Петербург. – 2002. – 294с.
134. Otsubo Y., Prud'homme R.K. Effect of drop size distribution on the flow behavior of oil-in-water emulsions // Rheol. Acta. – 1994. – V. 33. – P. 303-306.
135. Степанов, А.С. Загустители и печатные краски / А.С. Степанов. – М.: Легкая индустрия, 1972. – 240с.
136. Хасбиуллин, Р.Р. Остаточная вода в поливиниловом спирте / Хасбиуллин, Р.Р. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А и Б. – 2014. – Т.56, №5. – С. 491-500.
137. Countinho F. M. B., Delpech M. C. Some properties of films cast from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine // Pol. Test., 1996. – V. 15. Is. 2. – P. 103-113.
138. Дудеров, Н.Г. Оценка качества огнезащитной обработки тканей / Дудеров Н.Г., Константинова Н.И., Молчадский О.Н., Болодьян Г.И. // Пожарная безопасность. – 2003. – №4. – С.103-107.
139. Казакова, Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. – М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. – 136с.
140. Блиничева, И.Б. Физика и химия волокнообразующих полимеров: учебное пособие; под ред. Мельникова Б.Н. / И.Б. Блиничева, Л.Н. Мизеровский, Л.В. Шарнина. – ИГХТУ, Иваново 2005. – 376с.

141. Хаханина, Т.И. Методы и средства атомно-силовой микроскопии в исследованиях волокнистого сырья и продукции текстильной промышленности / Хаханина Т.И., Осипов Б.П., Бобринецкий И.И., Суханов В.Н. // Текстильная промышленность, 2006. – № 1-2. – С. 46-54.