

УДК 66.01+661:547+677.1/.5

Г.В. Міщенко ^а, О.В. Міщенко ^а, О.О. Венгер ^а, Д.С. Качук ^б

ПОРІВНЯЛЬНЕ ОЦІНЮВАННЯ ПОЛІУРЕТАНОВИХ ІОНОМЕРІВ ТИПІВ СУЛЬФОНАТ І КАРБОКСИЛАТ ЯК ЗВ'ЯЗУВАЧІВ ПІГМЕНТНИХ СИСТЕМ ДЛЯ ДРУКУВАННЯ

^а Херсонський національний технічний університет^б Миколаївський національний аграрний університет

У даній роботі узагальнено результати дослідження з використання самодиспергуючих водних дисперсій поліуретанових іономерів як зв'язувачів в пігментних складах для друкування текстильних матеріалів плівкоутворювачів нового типу. Відмінною особливістю полімерів цього типу є те, що їх макромолекули містять різні іонні групи, що введені в основний ланцюг уретанового блоккополімеру або у подовжувач ланцюга, зокрема, це сульфо- або карбоксильні групи. Досліджено колоїдно-хімічні властивості водних дисперсій поліуретанових іономерів аніонного і катіонного типів у взаємозв'язку з фізико-механічними характеристиками полімерних плівок і показниками якості друкування пігментними складами, в яких дисперсії, що досліджувались, використано як зв'язувачі. Показано, що серед іононмісних поліуретанів полімери, що мають аніонний характер, можуть бути рекомендовані як зв'язувачі для пігментного друку. Серед поліуретанів аніонного типу полімери, що містять карбоксильні групи, більш ефективні як зв'язувачі, у порівнянні з сульфогмісними, оскільки забезпечують більшу стійкість забарвлень до мокрих обробок, більш м'який гриф надрукованих тканин і стабільні результати друкування. Відмічено вищу інтенсивність забарвлень, сформованих за допомогою карбоксилонмісних полімерів, внаслідок меншої здатності полімеру до мікрофазного розділення. Ця властивість проявляється при тепловому обробленні надрукованої тканини помутнінням полімерних плівок, внаслідок чого знижується інтенсивність забарвлення. Показано, що за допомогою катіоноактивних полімерів на тканинах формуються інтенсивніші і міцніші забарвлення у порівнянні з аніоноактивними, однак внаслідок високої здатності до коагуляції вони не можуть бути використані як зв'язувачі. Катіонні поліуретани можуть бути рекомендовані для використання на спеціальному обладнанні, наприклад, при розцвічуванні тканин за допомогою аерографів.

Ключові слова: водорозчинні поліуретани, іонна група, водна дисперсія, зв'язувач, друкарський склад, текстильний матеріал.

Вступ

Одним з основних технологічних процесів в хімічній технології волокнистих матеріалів є друкування, або візерунчасте забарвлення тканин.

Найбільш ефективним з економічної і колористичної точок зору способом забарвлення тканин є друкування пігментами [1,2]. Пігменти не мають хімічну спорідненість до волокноутворюючих полімерів і закріплюються на їх поверхнях за допомогою полімерної плівки зв'язувача. Значення останнього в пігментних друкарських складах виконують полімерні плівко-

утворювачі, найбільше застосування серед яких мають акрилові кополімери, що використовуються у формі водних дисперсій [3,4].

Пігменти розподіляються в об'ємі полімерної плівки, що формується на поверхні тканини і адгезійно з нею зв'язана. При цьому якість забарвлення визначається головним чином властивостями полімерної плівки зв'язувача: її когезією, адгезією, еластичністю, що впливають на стійкість забарвлення до фізико-механічних впливів, а також на гриф надрукованої тканини. Щоб забезпечити необхідну стійкість забарвлення і м'який гриф надрукованої тканини

синтезують потрійні кополімери, при цьому ланка, яка формується одним мономером, забезпечує високу міцність плівки і її хемостійкість (стирен, метилметакрилат), ланка другого мономера надає їй м'якості та еластичності (бутилакрилат), ланка третього мономера містить реакційноздатну групу, яка забезпечує підвищення адгезії плівки до поверхні текстильного матеріалу, а також стійкість забарвлення до прання.

Однак водні дисперсії акрилових кополімерів, як і інші типи зв'язувачів, мають низку недоліків, серед яких, в першу чергу, недостатньо стійке закріплення пігментів на тканині, що вимагає додаткового введення в друкарський склад «зшиваючих» агентів [5]. Відмічаються також зміна грифу тканини після друку, а також налипання полімеру зв'язувача на робочі ділянки друкарських машин в процесі друкування і забивання плівкою полімеру комірок друкарських шаблонів, необхідність використання формальдегідовмісних препаратів для «зшивання» макромолекул зв'язувача і підвищення стійкості забарвлень. В цьому плані інтерес як зв'язувачі представляють водні дисперсії поліуретанів внаслідок поєднання в них високої міцності і еластичності – необхідних властивостей зв'язувачів для пігментного друкування.

В останній час запропоновано новий тип поліуретанових плівкоутворювачів – поліуретанові іономери, що містять катіонні та аніонні групи в ланцюгах макромолекул. При цьому найбільший інтерес для оздоблення текстильних матеріалів можуть становити водні дисперсії аніоноактивних поліуретанів типів сульфонат і карбоксилат [6,7].

Завдяки специфічним властивостям поліуретанів і поєднанню в них міцності та еластичності, полімери можуть надавати тканинам такі властивості, які зазвичай надають за допомогою кополімерів і сумішей полімерів при одночасному використанні спеціальних «зшиваючих» агентів, пом'якшувачів, гідротропних речовин, поверхнево-активних речовин (ПАР), що негативно впливають на стійкість забарвлення.

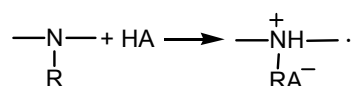
Застосування поліуретанів дозволить уникнути компромісу між друкарсько-технічними властивостями фарб для друкування та стійкістю забарвлень, що ними формуються.

Значних успіхів в області синтезу поліуретанових іономерів досягнуто завдяки дослідженням, проведеним в ІХВМС НАН України під керівництвом професора Грекова А.П. і російських вчених Непишневського В.М., Самігулліна Ф.Х. та ін.

Українськими вченими було запропоновано сульфовмісний поліефіуретан і водні дисперсії на його основі, для синтезу яких використано реакцію введення сульфогрупи безпосередньо в ароматичне кільце ізоціанатної складової [8]. Групу $-\text{SO}_3\text{H}^-$ переводять у сольову форму $-\text{SO}_3^-$ шляхом її нейтралізації. Саме у цій формі дисперсії, за ствердженням авторів [8], є стабільними і формують плівку.

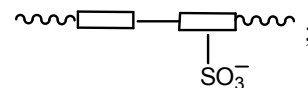
Карбоксильні групи вводять в макромолекулу поліуретану за допомогою подовжувача ланцюга.

Введення в макромолекули поліуретанів катіонних груп здійснюється також за допомогою подовжувачів ланцюга, які містять здатний до солеутворення третинний атом Нітрогену: амінів, діамінів тощо. У присутності кислоти (НА) утворюється позитивно заряджений центр:

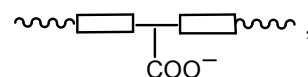


З урахуванням того, що поліуретани є блок-кополімерами, побудованими із гнучких та жорстких блоків, іономери схематично можна надати наступним чином:

сульфовмісний поліефіуретан:



карбоксилівмісний поліефіуретан:



де ~~~~~ – гнучкі блоки макромолекул; \square – жорсткі блоки; --- – подовжувачі ланцюга;

$\begin{array}{c} \text{T} \\ | \\ \text{COO}^- \end{array}$ – подовжувач ланцюга з іонною групою.

Завдяки наявності іонної групи в полімері його водна дисперсія здатна до самодиспергування і не потребує стабілізації поверхнево-активними речовинами. Відсутність ПАР в дисперсії може сприяти підвищенню стійкості забарвлень, сформованих за допомогою самодиспергуючого полімеру, оскільки ПАР ускладнюють процес формування плівки полімеру при тепловому обробленні надрукованої тканини і суттєво впливають на показники її фізико-механічних властивостей.

Зміні стійкості забарвлень, сформованих за

допомогою поліуретанових іономерів, можуть сприяти безпосередньо й іонні групи макромолекул полімеру, оскільки останні здійснюють вплив на міжмолекулярну взаємодію макроланцюгів полімеру.

При введенні в полімер іонних груп змінюється баланс між гідрофільними і гідрофобними властивостями макромолекул полімеру. Підвищення ліофільності полімеру може змінити стійкість забарвлення.

Відомості про ефективність використання того чи іншого поліуретанового іономеру в хімічній технології оздоблення текстильних матеріалів на даний час малочисельні, а систематичні – відсутні зовсім.

В той самий час інтерес як для виробників дисперсій, так і для їх споживачів може представити інформація з порівняльним оцінюванням властивостей поліуретанів з різними іонними групами, що буде сприяти встановленню і використанню на виробництвах найбільш ефективних типів зв'язувачів із числа поліуретанових іономерів.

Експериментальна частина

Для виконання експериментальної частини роботи використано водні дисперсії поліуретанових іономерів аніоноактивного і катіоноактивного характерів. Аніонний і катіонний поліуретани синтезовано на основі зазначених у

табл. 1 діізоціанатів, олігоєфіру Лапрола-1052 при співвідношенні NCO/OH=1:2 (г-екв/г-екв) і подовжувачів ланцюга.

Для введення сульфогруп в полімер АПУ-5 – дисперсія № 1 – форполімер сульфують концентрованою сульфатною кислотою [8]. У форполімер зразка АПУ-6 введено карбоксильні групи посередництвом подовжувача ланцюга, який містить карбоксильні групи. Приєднання катіонних груп до молекул поліуретану здійснюють реакцією макродіізоціанату з аміном, здатним до солеутворення. Четвертий зразок в табл. 1, – дисперсія поліуретану неіонного характеру – синтезований в присутності ПАР, наведено для порівняння.

Колоїдно-хімічні властивості досліджуваних дисперсій наведено в табл. 2.

Оскільки властивості полімерної плівки, сформованої з дисперсії, яку використовують в якості зв'язувача, визначають показники якості забарвлення, в тому числі його стійкість до фізико-механічних впливів (прання, тертя) і гриф надрукованої тканини, визначали властивості вільних плівок, сформованих з водних дисперсій іономерів, що досліджувались. Плівки отримували за ГОСТ 14243–78.

Міцність і відносне видовження плівки при розриві (показник визначає гриф надрукованої тканини) визначали згідно з ГОСТ 14236–81, ви-

Таблиця 1

Характеристика поліуретанових іономерів

Номер дисперсії, що досліджувалась	Умове позначення полімеру	Іонний характер полімеру	Концентрація іонних груп	Іонна група	Складові форполімеру		Положення іонної групи	Виробництво
					жорсткий блок	гнучкий блок		
1	АПУ-5	аніонний	5 мас. %	$-\text{SO}_3^-$	2,4-ТДІ*	Лапрол-1052	жорсткий фрагмент	Дослідне, ІХВМС НАН України
2	АПУ-6	аніонний	$32 \frac{\text{мг} \cdot \text{екв}}{100 \text{ г полімера}}$	$-\text{COO}^-$	4,4'-ДМДІ**	Лапрол-1052	подовжувач ланцюга	Дослідне, НВО «Полимерсинтез», Росія
3	КПУ	катіонний	$52 \frac{\text{мг} \cdot \text{екв}}{100 \text{ г полімера}}$	$-\text{N}^+$	4,4'-ДМДІ	Лапрол-1052	подовжувач ланцюга	Лабораторний зразок НВО «Полимерсинтез», Росія
4	НПУ	неіонний	–	–	4,4'-ДМДІ	Лапрол-1052	–	Лабораторний зразок НВО «Полимерсинтез», Росія

Примітка: *ТДІ – толуїлендіізоціанат, **ДМДІ – дифенілметандіізоціанат.

Таблиця 2

Колоїдно-хімічні властивості дисперсій

Номер зразка	Масова частка полімеру, %	pH	Середній розмір частинок, мкм	В'язкість при 25°C, мПа·с	Поверхневий натяг, мН/м
1	31,7	8,0	0,44	10,1	33,9
2	38,5	8,2	0,40	20,1	38,6
3	30,0	4,5	0,40	15,0	50,0
4	29,5	7,5	0,45	22,8	30,2

користовуючи при цьому розривну машину РМ-3-1 при швидкості нижнього захвату 700 мм/хв.

Гідролітичну стійкість визначали в умовах, ідентичних тим, в яких визначають стійкість пігментного забарвлення до прання, а саме, обробка плівок при температурі 100°C в розчині ПАР і соди протягом 10 хв.

Оптичну густину плівок визначали на приладі ФЕК-56М.

Стійкість пігменту на тканині, закріпленою за допомогою поліуретанового іономеру, визначали у відповідності з ГОСТ 9733.0.83-9733.27.83.

Інтенсивність забарвлення оцінювали на спектрофотометрі Datascolor-3880 (Швейцарія) за допомогою функції Гуревича-Кубелки-Мунка K/S:

$$K/S = \frac{(1 - R_{\lambda})^2}{2R_{\lambda}}$$

де R_{λ} – коефіцієнт відбиття забарвленого зразка, %.

Друкування здійснювали сітчастими шаблонами складами, що містять (г/кг):

- пігмент Neoprint ROSSO-S-LK (фірма Ламберті, Італія) – 20;
- водна дисперсія іономеру (30%-на) – 200;
- манутекс RS (2,5%-ний) – 780.

Друкували бавовняну тканину бязь з такими показниками якості підготовки: білізна – 82%, капілярність – 130 мм/30 хв.

Після друкування зразки сушили та піддавали термообробленню при температурі 150°C протягом 3 хв.

Приготування 2,5%-ної за масою загустки з манутекс RS здійснювали за типовою технологією.

Результати та їх обговорення

В табл. 3 наведено результати оцінювання основних показників полімерних плівок, сформованих іономерами, вказаними в табл. 1, і дані про стійкість пігментних забарвлень, отриманих при використанні друкарських складів на основі трьох досліджуваних іономерів (за відношенням до неіонного поліуретану – зразок № 4).

Дані табл. 3 показують, що плівки, утворені дисперсією № 1, характеризуються більшою розчинністю у порівнянні з плівками, утвореними дисперсією № 2, яка складає для перших 9%, а для других – 1,5%. При цьому дисперсія № 2 забезпечує отримання більш стійких забарвлень.

Оскільки колоїдно-хімічні властивості дисперсій № 1 і № 2 близькі, різні показники стійкості забарвлень пояснили з точки зору хімічної будови іономерів і різною здатністю полімерів до міжмолекулярної взаємодії.

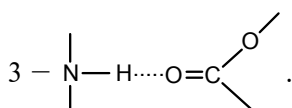
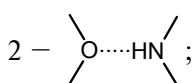
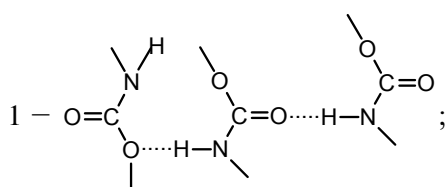
В поліуретані можливість міжмолекулярної взаємодії багато в чому обумовлена водневими зв'язками, що виникають між протонодонорними угрупованнями –NH– в уретановій групі і протоноакцепторними атомами Оксигену (у вигляді ефірного Оксигену у простому ефірному зв'язку і в карбонільній групі).

Таблиця 3

Характеристика вільних і пігментованих плівок, адгезійно зв'язаних з текстильним матеріалом з бавовни

Номер зразка дисперсії	Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження при розриві, %	Гідролітична стійкість при кип'ятінні у воді, % від маси плівки	Оптична густина плівки, у.о.	Стійкість забарвлення, бали		Інтенсивність забарвлення, функція K/S
					прання	тертя	
1	8,90	820	9,0	0,18	3/3/4	3–4	5,70
2	10,30	760	1,5	0,15	4/5/5	4–5	5,82
3	14,00	600	1,5	0,09	4/5/5	4–5	6,88
4	8,00	880	0,9	0,23	2/3/4	3	5,50

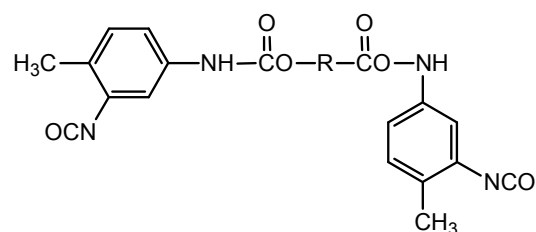
Схематично водневі зв'язки в поліуретанах надають наступним чином:



Для максимального прояву міжмолекулярних взаємодій у полімері жорсткі фрагменти повинні представляти собою фазу, відокремлену від еластичних сегментів.

Можливість утворення міжмолекулярних зв'язків підвищується, якщо використовуються полярні або симетричні гліколи. Еластичний сегмент в обох полімерах утворює один і той самий компонент – Лапрол-1052, який через низьку полярність сприяє розділенню зон в обох полімерах в однаковій мірі, тому відмінні властивості плівкам надають жорсткі сегменти і подовжувач ланцюга.

При порівнянні жорстких сегментів фор-полімеру дисперсії № 1:



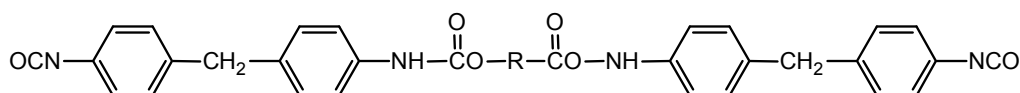
і дисперсії № 2 (схема) видно, що в плівках, сформованих дисперсією № 2, між макромолекулами полімеру імовірність утворення водневого зв'язку вища внаслідок більш площинного просторового розташування уретанових фрагментів ланцюга.

Бічні відгалуження з метиленових груп у 2,4-ТДІ, який є жорстким сегментом полімеру дисперсії № 1, перешкоджають реалізації сил міжмолекулярної взаємодії. До того ж в полімері дисперсії № 1 частину уретанових груп, що сприяють утворенню жорсткого зв'язку, витрачено на процес сульфування. Таким чином, різна міцність плівок може бути обумовлена, в першу чергу, різними діізоціанатами, що використовуються для синтезу дисперсій № 1 і 2, тобто різними жорсткими блоками.

Щоб підтвердити вплив діізоціанату в ланцюзі макромолекули зв'язувача на міцність забарвлення, поряд з дисперсією № 2 використали дисперсію № 2', в макромолекулі полімеру якої замість 4,4'-дифенілметандіізоціанату використано 2,4-толуїлендіізоціанат.

Результати друкування складами з новими зв'язувачами, що відрізняються лише жорстким фрагментом, наведено в табл. 4.

Показники стійкості забарвлення до прання і до тертя знижуються, причому до прання в більшій мірі, що дозволило зробити висновок



Схема

Таблиця 4

Вплив типу жорсткого сегменту на властивості плівки і якість друкування

№ зразка дисперсії	Складові макромолекули		Іонний центр	Властивості плівок			Стійкість забарвлення, бали	
	полієфір	діізоціанат		Міцність при розриві, МПа	Відносне видовження при розриві, %	Гідролітична стійкість, % від маси плівки	прання	тертя
2	Лапрол-1052	4,4'-ДМДІ	–COO [–]	10,30	760	1,5	4/5/5	4-5
2'	Лапрол-1052	2,4-ТДІ	–COO [–]	8,00	700	5,0	3/4/4	4

про те, що зв'язок, який забезпечується саме жорсткими сегментами, відповідальний за стійкість забарвлення до мокрих обробок, так як за стійкістю забарвлень до тертя дисперсії дають близькі результати (табл. 4).

На основі цього висновку було запропоновано спосіб підвищення міцності забарвлення, оснований на посиленні взаємодії між жорсткими сегментами поліуретанів. У світлі цих уявлень очевидно, що вибір дифенілметандіізоціанату для синтезу дисперсій, придатних для пігментного друкування, більш доцільний у порівнянні з ТДІ. Таким чином, для пігментних друкарських композицій у якості зв'язувачів слід рекомендувати поліуретани на основі дифенілметандіізоціанату.

Розглянемо інші причини, які можуть обумовити різну поведінку дисперсій № 1 і № 2 при друкуванні.

Полімери дисперсій № 1 і № 2 відрізняються також характером іонних центрів.

Іонні групи виступають у якості спрямовуючих сил, що сприяють формуванню молекулярних агрегатів з жорстких ланцюгів за рахунок сіткоутворюючих водневих містків.

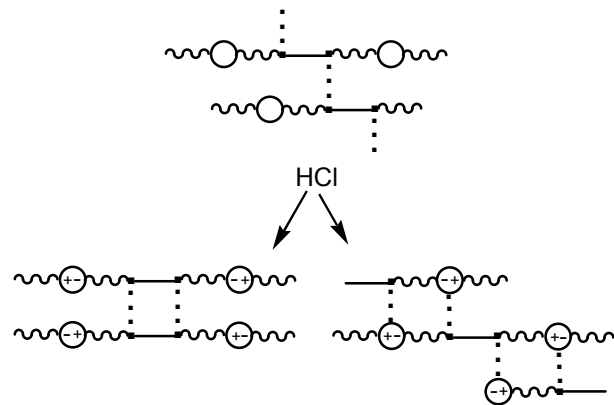
У відповідності до уявлень авторів [9] в поліуретанових іономерах наряду з існуючою сіткою водневих зв'язків при переході поліуретану в іонну форму виникає додаткова сітка фізичних зв'язків, обумовлена іон-іонними взаємодіями, яка здійснює орієнтувальний вплив, в результаті чого уретанові групи розташовуються одна навпроти одної, і тим самим посилюється існуюча сітка зв'язків. Автори [9] наводять схему зміни сітки фізичних зв'язків, зображену на рисунку.

Наведена схема зміщення макроланцюгів і формування агрегатів з жорстких сегментів сприяє збільшенню міцності полімерної плівки і забарвлення.

Однак таку схему зв'язків, запропоновану авторами [9], можна припустити лише для полімеру дисперсії № 2, іонний центр якого знаходиться у подовжувачі ланцюга. Введення іонної групи у ароматичне кільце діізоціанату, який може знаходитися в різних конформаціях, ускладнює утворення подібної системи зв'язків.

Таким чином, дослідження аніонних уретанових дисперсій як зв'язувачів при друкуванні

пігментами показало, що міцність забарвлень в значній мірі залежить від типу жорсткого сегмента і умов, які сприяють виникненню додаткових міжмолекулярних зв'язків між макроланцюгами.



Зміна фізичної сітки взаємодій в поліуретані в присутності кислоти: ■ – уретанова група; ○ – третинний атом Нітрогену; ⊕ – іонна група; ~ – вуглеводневий ланцюг; — – ізоціанатний залишок

Можна відмітити, що взаємодія між жорсткими сегментами поліуретану здійснює на стійкість забарвлення до прання такий же вплив, як поперечна «зшивка» акрилових зв'язувачів предконденсатом терморективної смоли.

Слід відмітити, що з дисперсій з карбоксильними групами в макромолекулі було отримано більш стабільні результати фізико-механічних властивостей плівок.

Дослідження фізико-механічних властивостей плівок, сформованих з дисперсії сульфатованого поліуретану показало, що ці дисперсії утворюють плівки, які володіють нестабільними показниками фізико-механічних властивостей і, що важливо для зв'язувачів пігментних складів, відрізняються різною гідролітичною стійкістю при кип'ятінні у воді (табл. 5), що впливає на стійкість забарвлення до прання.

Цілком ймовірно, що на цей показник плівок з сульфовмісного полієфіруретану впливатиме ступінь сульфування і кількість іонних груп в макромолекулах полімеру, однак такий показник у технічних умовах на дисперсію не передбачено. На нашу думку, він є обов'язко-

Таблиця 5

Розчинність плівок з сульфовмісних поліуретанів

Номер зразка дисперсії (дослідне виробництво)	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8
Гель-фракція при кип'ятінні у воді, %	5,1	1,5	16,0	6,2	6,3	1,6	5,3	23,7

Таблиця 6

Вплив температури на властивості плівок, сформованих з дисперсії сульфовмісного поліуретану

№ з/п	Температура формування плівки, °С	Властивості плівки			
		Товщина плівки, мм	Оптична густина при $\lambda=364$ нм	Міцність при розриві, МПа	Інтенсивність забарвлення, K/S
1	20	0,20	0,27	7,55	8,1
2	80	0,24	0,24	8,75	8,3
3	150	0,22	0,20	9,80	9,1

вим для дисперсій, призначених для друкарських складів. Для карбоксилівмісних поліуретанів визначена кількість іонних центрів, а саме 20–32 мг-екв/100 г полімеру. Якщо полімер містить меншу кількість, ніж 20 мг-екв/100 г іонних центрів, дисперсія розшаровується, тобто є нестабільною. При вмісті числа карбоксильних груп у полімері більше як 32 мг-екв/100 г було одержано забарвлення з низьким показником стійкості до прання.

Властивості плівок значною мірою залежать від температури, при якій вони формуються, що можна побачити з даних, наведених у табл. 6, чого не спостерігається у акрилових зв'язувачів.

Температурні умови здійснення даного дослідження визначались температурним режимом оброблення тканини після друкування пігментами, тому отримані дані дозволяють зробити рекомендації відносно температури теплового оброблення текстильного матеріалу, надрукованого пігментними складами на основі сульфовмісного поліуретану. З метою забезпечення найбільш високих фізико-механічних показників плівки температура обробки надрукованої тканини повинна складати 150°C. Руйнівне напруження при розтязі плівки, сформованої при цій температурі, підвищується. При зміні температури відмічалась поява молочно-білих плівок, що, очевидно, пов'язано зі здатністю поліуретанів до мікрофазового розділення.

Молочно-білим відтінком характеризувались плівки, сформовані при низькій температурі.

Явище мікрофазового розділення фрагментів макромолекул негативно проявляється на інтенсивності забарвлень: цей показник знижується, що видно за величиною функції K/S, якою оцінювали інтенсивність забарвлення. Унаслідок цієї властивості поліуретану для отримання інтенсивності забарвлення надрукованої тканини, що відповідає еталону, температурний режим оброблення тканини після друкування повинен суворо дотримуватись.

Слід зазначити, що сульфовмісні поліуре-

тани більш схильні до формування молочно-білих плівок, ніж поліуретани, що містять карбоксильні групи, тобто сульфогрупа більшою мірою здійснює орієнтуючий вплив на фрагменти макромолекул і на розшарування фаз, яке характерне для поліуретанів як блоккополімерів [8]. Цю властивість поліуретанів використано нами для формування на інтенсивно забарвлених тканинах модних матових ефектів.

Якщо порівняти забарвлення, одержані при друкуванні з аніонними і катіонними дисперсіями за інтенсивністю (табл. 3), то можна відмітити, що катіонні дисперсії забезпечують більш інтенсивні забарвлення. Значення функції K/S при друкуванні з катіоноактивним поліуретаном найбільше: інтенсивність забарвлення вище приблизно на 15–20% внаслідок найменшої оптичної густини плівки. Надрукована тканина відрізняється м'яким грифом, стійкість забарвлення до прання і до тертя складає 4–5 балів. Однак при друкуванні складами на основі катіоноактивних поліуретанових дисперсій і в процесі приготування друкарських фарб на їх основі відмічалась підвищена здатність цих дисперсій до коагуляції.

Певна послідовність введення компонентів в друкарську фарбу в процесі її приготування дозволяла уникнути цього небажаного явища, однак в процесі друкування на машинах з металічними гравірованими валами в умовах виробництва коагуляція полімеру в друкарській фарбі мала місце.

Таким чином, здійснені дослідження дозволили виділити найбільш перспективні плівкоутворювачі для хімічної технології волокнистих матеріалів, зокрема для друкування пігментами: це аніоноактивні поліуретанові дисперсії, полімери яких містять в макромолекулах у якості іонних $-SO_3^-$ і $-COO^-$ групи. З числа цих двох дисперсій карбоксилівмісні у якості зв'язувачів мають перевагу, оскільки забезпечують більш високу інтенсивність і стійкість забарвлення, а також стабільні результати друкування.

Висновки

Таким чином, дослідження колоїдно-хімічних властивостей водних дисперсій поліуретанових іономерів у взаємозв'язку з властивостями утворених ними плівок і показниками якості друкування текстильних матеріалів дозволили виявити серед них тип дисперсій, найбільш прийнятний для ролі зв'язувача пігментних друкарських складів, а саме – дисперсії аніонного типу.

Встановлено, що в групі іонних самодиспергуючих дисперсій поліуретанів катіонні з гру-

пою —N^+ у подовжувачі ланцюгу утворюють

плівки, що володіють більшою міцністю, підвищеною еластичністю і прозорістю. Однак для застосування у якості зв'язувачів пігментних друкарських складів не рекомендуються через високу здатність до коагуляції в присутності компонентів друкарського складу і безпосередньо на друкарському обладнанні. Застосування дисперсій полімерів катіонного характеру може бути рекомендовано для спеціальних способів розцвічування, де відсутній контакт з друкарським обладнанням, наприклад, аерографного.

Серед дисперсій аніонних поліуретанів типів сульфонат і карбоксилат полімери, які містять карбоксильні групи в подовжувачі ланцюга, становлять найбільший інтерес для використання в пігментних друкарських складах у якості зв'язувачів як з точки зору якості друкування, так і стабільності результатів, що отримуються.

Серед полімерів з однаковим еластичним сегментом (Лапрол-1052) і різними жорсткими сегментами (2,4-ТДІ і 4,4'-ДМДІ) стійкість забарвлення до мокрих обробок визначається типом діізоціанату.

Встановлено, що саме жорсткі фрагменти ланцюга макромолекул полімера-зв'язувача визначають стійкість забарвлення до прання. Дисперсії, одержані на основі полімеру з 4,4'-ДМДІ в макроланцюзі, забезпечують більш високі показники забарвлень.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Алешина А.А.* Современное состояние и перспективы развития пигментной печати // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2007. – Т.50. – № 6. – С.3-8.
2. *Environmentally sound pigment printing using synthetic thickening agents* / Ibrahim N.A., El-Zairy M.R., Zaky S., Borham H.A. // Polymer - Plastics Technology and Engineering. – 2005. – Vol.44. – No. 1. – P.111-132.
3. *Synthesis and characterization of styrene-acrylic binders and their application on pigment printing of cotton and polyester textile fabrics* / Najafi H., Yazdanshenas M.E., Rashidi A., Montazer M. // Asian Journal of Chemistry. – 2009. – Vol.21. – No. 6. – P.4871-4880.
4. *Srivastava S.* Co-polymerization of acrylates // Designed Monomers and Polymers. – 2009. – Vol.12. – No. 1. – P.1-18.
5. *Effect of crosslinking in textile pigment printing and enhancement of fastness properties* / Waris M., Iqbal M., Aleem A., All F. // Journal of the Chemical Society of Pakistan. – 2009. – Vol.31. – No. 1. – P.145-150.
6. *Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications* / Jaudouin O., Robin J.-J., Lopez-Cuesta J.-M., Perrin D., Imbert C. // Polymer International. – 2012. – Vol.61. – No. 4. – P.495-510.
7. *Honarkar H., Barmar M., Barikani M.* New sulfonated waterborne polyurethane dispersions: preparation and characterization // Journal of Dispersion Science and Technology. – 2016. – Vol.37. – No. 8. – P.1219-1225.
8. *Греков А.П., Сухорукова С.А., Чумак Л.А.* Полиуретановые водные дисперсии на основе сульфированных полиизоцианатов // Украинский химический журнал. – 1987. – Т.36, № 12. – С.1317-1319.
9. *Исследование межмолекулярных взаимодействий в катионсодержащих олигоуретанах с различной химической природой аниона* / Храновский В.А., Липатов Ю.С., Маслюк А.Ф., Яцимирская Т.С., Березницкий Г.К. // Высокомолекулярные соединения. – 1987. – Т.29. – № 6. – С.1162-1168.

Надійшла до редакції 05.04.2018

COMPARATIVE EVALUATION OF POLYURETHANE IONOMERS OF SULFONATE AND CARBOXYLATE TYPES AS BINDERS OF PIGMENT PRINTING SYSTEMS

A.V. Mishchenko ^a, E.V. Mishchenko ^a, E.A. Venger ^a, D.S. Kachuk ^b

^a Kherson National Technical University, Kherson, Ukraine

^b Mykolayiv National Agrarian University, Mykolayiv, Ukraine

The paper summarizes the results of the study devoted to the use of a new type of film formers, self-dispersing aqueous dispersions of polyurethane ionomers, as binders in pigment compositions for the textile materials printing. A distinctive feature of the polymers of this type is that their macromolecules contain various ionic groups introduced into the main chain of the urethane block-copolymer or the chain extender, in particular, the sulfo- or carboxyl groups. The colloid-chemical properties of aqueous dispersions of polyurethane ionomers of anionic and cationic types were investigated in terms of the physical and mechanical characteristics of polymer films and the quality indicators of printing by pigment compositions in which the dispersions under study were used as binders. It has been shown that polymers from the group of ion-containing polyurethanes having anionic character can be recommended as pigment binding agents. Polymers containing carboxyl groups are more effective as binders among the polyurethanes of the anionic type, because these polymers provide greater resistance to dyes by wet treatments, a milder stamp of printed textiles and stable printing results. A higher intensity of colors was observed which are formed with the use of carboxyl-containing polymers due to the lower polymer ability to microphase separation. This property is manifested in the heat treatment of printed textile material by the clouding of polymer films, which results in a decrease in the intensity of coloration. It has been shown that more intense and stronger colors are formed by using of cationic polymers as compared with the anionic ones (but the latter cannot be used due to their high coagulation ability as binding agents). Cationic polyurethanes can be recommended to be used with special equipment, for example, when printing on fabrics using airbrushes.

Keywords: water soluble polyurethanes; ionic group; water dispersion; binder; printing composition; textile material.

REFERENCES

1. Aleshina A.A. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya pigmentnoi pechati [Current state and prospects of development of pigment printing]. *Izvestiya VUZov. Khimiya i Khimicheskaya Tehnologiya*, 2007, vol. 50, no. 6, pp. 3-8. (in Russian).
2. Ibrahim N.A., El-Zairy M.R., Zaky S., Borham H.A. Environmentally sound pigment printing using synthetic thickening agents. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2005, vol. 44, pp. 111-132.
3. Najafi H., Yazdanshenas M.E., Rashidi A., Montazer M. Synthesis and characterization of styrene-acrylic binders and their application on pigment printing of cotton and polyester textile fabrics. *Asian Journal of Chemistry*, 2009, vol. 21, pp. 4871-4880.
4. Srivastava S. Co-polymerization of acrylates. *Designed Monomers and Polymers*, 2009, vol. 12, pp. 1-18.
5. Waris M., Iqbal M., Aleem A., All F. Effect of crosslinking in textile pigment printing and enhancement of fastness properties. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 2009, vol. 31, pp. 145-150.
6. Jaudouin O., Robin J.-J., Lopez-Cuesta J.-M., Perrin D., Imbert C. Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications. *Polymer International*, 2012, vol. 61, pp. 495-510.
7. Honarkar H., Barmar M., Barikani M. New sulfonated waterborne polyurethane dispersions: preparation and characterization. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, vol. 37, pp. 1219-1225.
8. Grekov A.P., Suhorukova S.A., Chumak L.A. Poliuretanovye vodnye dispersii na osnove sul'firovannykh polizotsianatov [Polyurethane aqueous dispersions based on sulfonated polyisocyanates]. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal*, 1987, vol. 36, no. 12, pp. 1317-1319. (in Russian).
9. Khranovskii V.A., Lipatov Yu.S., Maslyuk A.F., Yatsimirskaya T.S., Bereznitskii G.K. Issledovanie mezhmolekulyarnykh vzaimodeistvii v kationsoderzhaschikh oligourethanakh s razlichnoi khimicheskoi prirodou aniona [Intermolecular interactions in cation-containing oligourethanes with various chemical nature of anion]. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya*, 1987, vol. 29, no. 6, pp. 1162-1168. (in Russian).