УДК 677+661:547

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

МОДИФІКОВАНІ ПОЛІЕТОКСИЛАТИ ЯК РЕЧОВИНИ КОМПЛЕКСНОЇ ДІЇ У ХІМІЧНІЙ ТЕХНОЛОГІЇ ОПОРЯДЖЕННЯ ТЕКСТИЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

[а] Херсонський національний технічний університет, м. Херсон, Україна
[б] Миколаївський національний аграрний університет, м. Миколаїв, Україна

В роботі узагальнено результати дослідження з використання поліетоксилатів, модифікованих ізоціанатами і жирним спиртом, у технологіях опорядження текстильних матеріалів. Доведена можливість їх застосування як загущувачів пігментних композицій на основі поліуретанових зв'язувачів для друкування текстильних матеріалів, а також композицій для друкування дисперсними барвниками. Показано особливості реологічної поведінки загусток на основі модифікованих поліетоксилатів і шляхи поліпшення їх псевдопластичних властивостей. Встановлено, що модифіковані поліетоксилати одночасно виконують роль захисних колоїдів композицій для друкування пігментами, завдяки чому термін зберігання останніх значно збільшується проти типових пігментних композицій. Показано, що модифіковані поліетоксилати є сполуками, завдяки яким можна скоротити кількість компонентів в опоряджувальних композиціях. По-перше, при друкуванні дисперсними барвниками загущувач на основі модифікованих поліетоксилатів виконує роль інтенсифікатора процесу фіксації дисперсних барвників на синтетичних волокнах, що дозволяє зменшити вміст барвника у композиції для друкування і скоротити його витрати без втрати інтенсивності забарвлень. По-друге, ефективність модифікованих поліетоксилатів як інтенсифікатора адсорбції вологи дозволяє зменшити вміст гідротропних речовин, що входять до типових композицій, зокрема сечовини, або зовсім їх вилучити. По-третє, модифіковані поліетоксилати виконують роль ефективних пом'якшувачів грифа надрукованих тканин, що дозволяє повністю вилучити з числа компонентів пігментних композицій спеціальні пом'якшувачі.

Ключові слова: поліуретан, загущувач, пігмент, дисперсний барвник, реологія, друкування, текстильний матеріал, текстильно-допоміжна речовина.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-131-4-96-105

Вступ

В процесі розроблення пігментних композицій на основі поліуретанових зв'язувачів для друкування текстильних матеріалів необхідно проводити обґрунтований підбір синтетичного загущувача цих систем з метою надання композиціям вимогових структурно-механічних властивостей і необхідних реологічних характеристик. Проблема при цьому полягає в тому, що за технологією друкування пігментами промивка тканин після друкування для видалення загущувача з поверхні тканини не передбачається [1]. Загущувач в процесі формування на поверхні тканини плівки з полімеру зв'язувача, в якій розподіляється пігмент, також вбудовується в структуру плівки, що адгезійно зв'язується з волокном. Таким чином, загущувач залишається на волокні. У зв'язку з цим поряд з необхідним аномально в'язким характером течії від загущувача вимагаються такі властивості [2]:

– низька «робоча» концентрація, яка буде забезпечувати невеликий вміст загущувача у плівці і, таким чином, не спотворювати гриф надрукованої тканини;

– спорідненість до полімеру зв'язувача і сумісність з ним, оскільки несумісні полімери зв'язувача і загущувача формують плівки не зовсім прозорі і не забезпечують повне відтворення кольору пігмента. Так, при друкуванні з акриловими зв'язувачами використовують акри-

© Г.В. Міщенко, О.О. Венгер, Д.С. Качук, 2020

лові загущувачі [3].

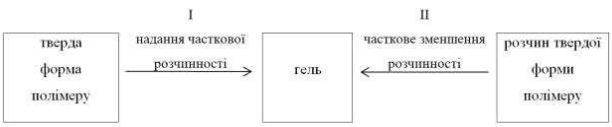
Виходячи з цих двох вимог, «робоча» концентрація загущувача, яка забезпечить утворення композиції для друкування з в'язкістю 60–80 дПа·с, повинна перебувати в межах 2–3% у перерахунку на твердий полімер, а враховуючи поліуретанову природу зв'язувача, потрібний синтетичний загущувач, що відноситься до поліуретанів.

Відповідно до сучасних теоретичних уявлень загустки, що використовуються у композиціях для друкування текстильних матеріалів, є гелями і розглядаються як двофазні дисперсні системи з незавершеним фазовим розділенням [4], тобто загальною умовою гелеутворення є обмежена розчинність полімеру у розчиннику. З цих уявлень витікає, що найкращими гелеутворювачами будуть ті полімери, до складу молекул яких входять групи різної хімічної природи, що по-різному реагують з розчинником.

З урахуванням зазначеного, речовини уретанової природи, в молекулах яких реалізується широкий набір різних груп, становлять значний інтерес як загущувачі друкарських фарб на основі поліуретанових зв'язувачів.

Лапрол-ДЗ – олігомерний загущувач на основі кополімеру оксидів етилену та пропілену, модифікованого ізоціанатом і жирним спиртом або жирною кислотою, який призначений для загущення водних систем. Модифікація поліетоксилату діізоціанатом дозволяє розглядати речовину як таку, що має поліуретанову природу.

Особливість загущувача полягає в тому, що він є розчином, загустку з якого готують шляхом переведення полімеру з розчинного стану у частково нерозчинний, для чого до системи достатньо додати воду [5]. Таку загустку одержують не за схемою I, як більшість відомих загусток рослинного походження, а за схемою II:



Новий тип загущувачів становить інтерес і для друкування дисперсними барвниками, асортимент загущувачів для яких дуже обмежений.

Дисперсні барвники найбільш широко використовуються для забарвлення тканин з поліамідного і поліестерного волокон. Однак при їх друкуванні виникають проблеми, що пов'язані з кристалічною структурою і гідрофобним характером волокон, що викликає необхідність інтенсифікації процесів забарвлення. Найбільш поширеними способами інтенсифікації процесу дифузії дисперсних барвників у волокно є застосування високих температур і використання спеціальних інтенсифікаторів, у ролі яких виступають і органічні розчинники, такі як пропіленгліколь і етиленгліколь, що входять до випускної форми загущувача.

Оскільки використання високих температур робить продукцію неконкурентоспроможною, застосування як загущувача при друкуванні дисперсними барвниками модифікованого поліетоксилату (МП) становить практичний інтерес.

В технологічних процесах опорядження текстильних матеріалів використовують два типи хімічних речовин. Перший з них забезпечує власне технологічний процес і є технологічно необхідним, тобто є невід'ємною частиною процесу. До другого типу відносяться текстильно-допоміжні речовини, які коректують технологічний процес. Тенденції у хімічній технології волокнистих матеріалів сьогодні є такими, що кількість допоміжних речовин прагнуть мінімізувати. Ці тенденції реалізуються шляхом створення текстильно-допоміжних речовин комплексної дії, що об'єднують в собі властивості речовин технологічно необхідних і речовин допоміжних, що коректують процес. До таких речовин можна віднести і Лапрол-ДЗ, оскільки він загущує водні системи, містить інтенсифікатори процесу фіксації дисперсних барвників на хімічних волокнах та володіє поверхнево-активними властивостями [6]. У складі макромолекул загущувача містяться фрагменти, що є близькими до неіонних поверхнево-активних речовин (ПАР), загальної формули

$$R{-}O{-}(C_3H_6O)_x(C_2H_4O)_yH,$$

що відомі під назвою поліетоксилатів.

Завдяки цим фрагментам новий загущувач має властивості гідротропних речовин, що впливають на поведінку плівки загущувача у запарній камері, а саме на процес насичення плівки вологою, що прискорює процес дифузії дисперсного барвника з плівки у волокно.

У зв'язку з викладеним вище метою роботи було дослідити можливість використання поліетоксилату, модифікованого діізоціанатом і жирним спиртом, як текстильно-допоміжної речовини комплексної дії при друкуванні пігментами та дисперсними барвниками.

Експериментальна частина

В роботі використано полімер, синтезова-

ний на основі простого поліефіру, модифікованого діізоціанатом і жирним спиртом, який є твердою основою Лапролу-ДЗ.

Предметом дослідження були гелі, що утворює блоккополімер. Полімер має наступну загальну формулу:

$$ROCONHR'NHCOO[R''OCONHR'NHCOO]_nR''-COONHR'COOR,$$

де n=1−5; R − первинний жирний спирт з вуглеводневим ланцюгом, який містить 16−20 атомів вуглецю, R'= , R'' − поліоксиетиленгліколь з молярною масою 3500 г/моль.

Молярна маса полімеру 10000 г/моль. Речовина малотоксична (4 клас небезпеки).

Вказані фрагменти характеризуються селективною розчинністю в розчинниках, тому для отримання розчинів полімеру останній розчиняли у сумішах розчинників (табл. 1).

Загустку із розчинів блоккополіуретану отримували методом погіршення селективної розчинності полімеру, а саме шляхом додавання до розчину полімеру води із розрахунку 9 частин води і 1 частина розчину полімеру. При перемішуванні відбувалось застигання розчину і останній переходив в гель. Цей гель використовували як готову загустку для реологічних досліджень.

Реологічні характеристики загусток досліджували при температурі 25^{0}C за допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest 2» (Німеччина) в діапазоні швидкості зсуву $\dot{\gamma} = (0,02-1,3)\cdot 10^3$ с$^{-1}$. Реологічні криві − залежності в'язкості η від швидкості зсуву $(\eta = f(\dot{\gamma}))$ − подавали в логарифмічних координатах.

Результати друкування зразків тканини оцінювали за інтенсивністю і стійкістю забарвлень. Стійкість забарвлень оцінювали за ДСТУ ISO 105-C06:2009, ДСТУ ISO 105-X12:2009. Інтенсивність забарвлення оцінювали, використовуючи спектрофотометр Datacolor-3880 (Швейцарія), за допомогою функції Гуревича-Кубелки-Мунка K/S:

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

де K − коефіцієнт поглинання світла забарвленим зразком; S − коефіцієнт розсіювання світла забарвленим зразком; R − коефіцієнт відбиття забарвленого зразка; R_0 − коефіцієнт відбиття незабарвленого зразка.

Крім інтенсивності забарвлення оцінювали і його нерівноту, а також кольорові характеристики забарвлень. Нерівноту забарвлення визначали, вимірюючи інтенсивність забарвлення на різних ділянках зразка тканини. Оцінювали при цьому ΔK/S.

Кольорові характеристики забарвлень − це координати кольору в системі CIELab: світлота − L, чистота − C, кольоровий тон − H і загальна кольорова різниця − ΔE. Ці показники розраховували за допомогою автоматичної системи об'єктивного вимірювання кольору (АСОВК), до складу якої входили: спектрофотометр «Texflash», комп'ютер, пакет прикладних програм для розв'язання задач виробничої колористики та принтер.

Вплив загущувача на гриф надрукованої тканини визначали за показником жорсткості на приладі ПТ-1 відповідно до ГОСТ 10550-93.

Результати та обговорення

Реологічні властивості уретанових загусток та їх модифікація

На рис. 1 наведено реологічну криву Лапролу-ДЗ складу 1 (за табл. 1).

Як видно, на початку реологічної кривої має місце слабке руйнування загустки, а на ділянці, де $\ln\dot{\gamma} = 2-4$, на кривій спостерігається рідкісне явище зсувного загущення − підвищення в'язкості при підвищенні швидкості зсуву, після чого крива набуває вигляду, що є характерним для псевдопластичних середовищ і типових загущувачів. Такий характер реологічної поведінки Лапролу-ДЗ виключає можливість

Таблиця 1

Системи органічних розчинників для приготування розчину твердої основи загущувача

Склад	Суміш розчинників	Співвідношення розчинників в суміші*
1	Пропіленгліколь, ізопропіловий спирт, вода	2:3:1:1
2	Етиленгліколь, ізопропіловий спирт, вода	2:3:1:1
3	Етиловий спирт, гептан, вода	10:8:1:1

Примітка: * − перше число відповідає масовій частці твердої основи.

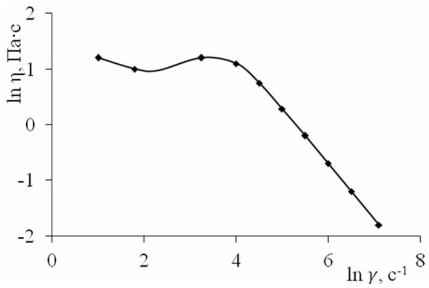


Рис. 1. Реологічна крива гелю з Лапролу-ДЗ

друкування при низьких швидкостях зсуву, оскільки в'язка система не руйнується, що повинно мати місце при друкуванні тканин, і не забезпечує повний перехід композиції фарби на поверхню тканини. В результаті цього при друкуванні на низьких швидкостях має місце такий вид браку, як «непродруковка».

Відповідно до цих даних однією з перших задач дослідження була модифікація уретанового загущувача з метою усунення явища зсувного загущення, для чого розглянули причини, що його викликають [5,6].

Було взято до уваги, перш за все, конформаційні зміни макромолекул блоккополімеру в умовах зсувного напруження й особливості хімічної будови полімеру загущувача. Серед останніх – здатність до утворення між фрагментами ланцюгів макромолекул міжмолекулярних зв'язків різної природи та енергії, головна роль з яких належить фізичним зв'язкам. Враховуючи гнучкість і рухливість окремих фрагментів і макромолекул просторової сітки поліуретанів слід очікувати її перебудову при механічному впливі.

В результаті переміщення макромолекул і окремих фрагментів під дією напруження зсуву можуть виникнути передумови для утворення нових зв'язків між макромолекулами.

Кількість новоутворених зв'язків може бути великою і для їх руйнування буде потрібно велике напруження.

Вище відмічене можна продемонструвати наступною схемою (рис. 2):

Рис. 2. Зміна сітки фізичних зв'язків між макромолекулами в поліуретані:

● – уретанова група;

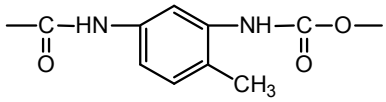
– гнучкий блок (вуглеводневий ланцюг);

– ізоціанатний фрагмент;

⋮ – фізичний зв'язок.

Таким чином, в поліуретанах під дією механічного впливу може відбуватися повне руйнування наявної сітки й формування нової, більш міцної, для руйнування якої необхідно більше зусиль. З урахуванням цього зроблено припущення про те, що вплив на реологічні криві уретанової загустки можна здійснити шляхом послаблення взаємодії між уретановими фрагментами.

Оскільки в досліджуваному полімері уретанові групи розташовані по боках ароматичної, спряження уретанових груп поширюється і на ароматичну групу. Таким чином, створюється єдина π-електронна хмара, що охоплює дві уретанові групи та бензенове кільце, тобто ароматичну групу. У зв'язку з цим фрагменти макромолекул



мають можливість одночасно зв'язуватись завдяки ароматичним і уретановим групам.

Сітка гелю подібних поліуретанів може бути зумовлена утворенням міжмолекулярних донорно-акцепторних (водневих) зв'язків та π—π-взаємодією між бензольними кільцями Лапролу-ДЗ.

Відповідно до цього в уретановому гелі, в якому як діізоціанат використовується толуїлендіізоціанат, формуються вузли двох типів, що можна показати наступною схемою (рис. 3).

Вузол другого типу, який утворився, є більш міцним, ніж перший.

Очевидно, якщо створити перешкоду для реалізації зчеплень другого типу, коли одночасно реалізуються два типи зв'язків, підвищення міцності сітки гелю можна уникнути й виключити зсувне підвищення в'язкості системи.

Відмічене послугувало теоретичними передумовами для модифікації реологічних властивостей уретанових загусток солями металів. В їх присутності виключається здатність загущувача до трансформації вузлів сітки гелю із першого типу в другий, а отже, виключається явище зсувного загущення.

Реологічні криві загусток з модифікованого поліетоксилату набувають вигляду, що є характерним для типових загусток, також у присутності добавок високомолекулярних сполук, серед яких відомо полімери, що використовуються як загущувачі. Найбільш ефективними є добавки альгінатних загущувачів (рис. 4).

Аналогічний вигляд мають реологічні криві

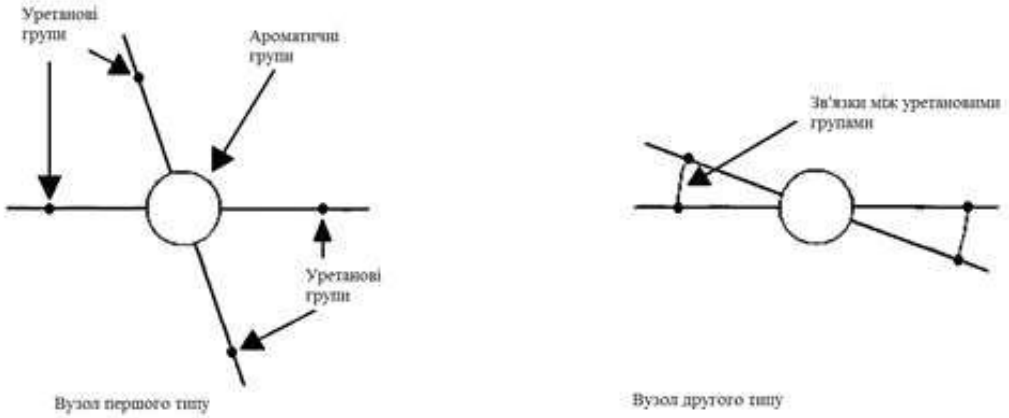


Рис. 3. Типи вузлів локалізованої сітки

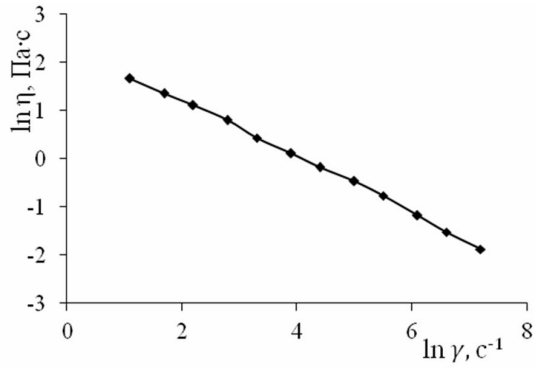


Рис. 4. Реологічна крива загустки з Лапролу-ДЗ з 10%-ною добавкою загущувача із манутексу RS

поліуретанового гелю з добавками натрій альгінату та етерифікованого крохмалю. Механізм дії полімерних добавок можна пов'язати з просторовими факторами, що перешкоджають переміщенню сегментів уретанового загущувача в об'ємі гелю і знижують їх рухливість.

Явище зсувного загущення поліуретанового гелю може бути виключене при заміні системи органічних розчинників для одержання розчину загущувача (табл. 1, склад 3). Застосування складу 3 (табл. 1) дозволяє збільшити вміст твердої основи полімеру у випускній формі загущувача і знизити загальний вміст розчинників з 75% до 50% та видалити із системи пропіленгліколь, який є найбільш небезпечним з використаних в суміші розчинників.

Модифікація загусника є необхідною при друкуванні на низьких швидкостях зсуву, що має місце при ручному способі забарвлення, який застосовується при виконанні художніх робіт. При машинному способі друкування здійснюється на високих швидкостях, при яких фарба піддається високому напруженню зсуву. При високому зсувному напруженні загустка поводить себе як псевдопластичне середовище, тому не виникає потреба у модифікації її реологічної поведінки. Однаково високі результати якості друкування одержують при роботі на всіх типах друкарських машин.

Композиції на основі модифікованого поліетоксилату для друкування пігментами

Пігментні композиції для друкування на основі модифікованого поліетоксилату є стабільними та мають термін зберігання значно більший, як порівняти із композиціями з іншими загущувачами.

Готові пігментні композиції зберігали понад 24 місяці, визначаючи протягом усього періоду зберігання ефективну в'язкість системи й модуль пружності. Показники залишались стабільними. Не змінювались при цьому і показники якості забарвлень зразків тканини, надрукованих композиціями, що зберігались. Ці дані послужили передумовою для розробки готових пігментних композицій для друкування.

Стабільності фарб для друку сприяють поверхнево-активні властивості МП, першою ознакою чого є зниження поверхневого натягу в системі рідина–рідина. Ізотерма поверхневого натягу розчину вода–МП має вигляд, що є типовим для ізотерм поверхневого натягу систем рідина–газ та рідина–рідина, зокрема вигляд, що є типовим для міцелоутворюючих ПАР [7].

Стабільності фарб сприяє стійкість загусток з МП до солей твердості і електролітів, в'язкість, гарна сумісність з усіма компонентами композиції.

Як було вже відмічено, при друкуванні пігментами має місце проблема збереження грифа тканини, пов'язана з відсутністю промивання тканини.

Модифікований поліетоксилат забезпечує

Таблиця 2

Вплив загусників на жорсткість надрукованої тканини

Загусник	Жорсткість тканини, мкН·см^2		
	бавовняна	суміш поліестер/бавовна	суміш поліестер/льон
Модифікований поліетоксилат	1800	1900	2100
Емульсійний	1790	1870	2100
Манутекс RS	2000	2100	2400
Натрій альгінат	2700	3000	3200
Без загусника	1890	1980	2200

одержання м'якого грифа надрукованої тканини, стійкого і приємного на дотик, про що свідчать дані, наведені в табл. 2.

Як видно з табл. 2, загусник з МП не змінює гриф тканин, а навпаки, робить тканину менш жорсткою. Показники жорсткості надрукованої тканини знаходяться у межах значень, які одержують при друкуванні пігментними композиціями, що загущені емульсійною загусткою типу «О/В», яка складається з олійної та водної фаз і випаровується в процесі теплової обробки тканини, завдяки чому гриф тканини не спотворюється.

Застосування модифікованого поліетоксилату при друкуванні дисперсними барвниками

Позитивні результати із застосування як загущувача МП було одержано і при друкуванні дисперсними барвниками. Друкування здійснювали на зразках трикотажного полотна арт. П-613 (100%-не поліестерне волокно) сітчастими шаблонами. Друкарські фарби містили (г/кг): дисперсний барвник – 20; сечовина – 60; загущувач 1, 2 або 3 (за табл. 1) – 87; піногасник – 2; вода холодна – до 1000.

Після друкування зразки сушили при температурі 80^{0}С протягом 2 хв, після чого обробляли при температурі 170^{0}С і промивали за типовим режимом.

При друкуванні дисперсними барвниками композиціями на основі модифікованого поліетоксилату у всіх випадках відбувалось підвищення інтенсивності забарвлень, як порівняти з типовими композиціями, а стійкість забарвлень до фізико-механічних дій при цьому була однаково висока на всіх зразках. Підвищення інтенсивності забарвлень зразків надрукованої тканини пояснили присутністю органічних розчинників (табл. 3).

Ступінь підвищення інтенсивності забарвлень, одержаних із загустками, виготовленими із різними сумішами органічних розчинників, різний і залежить від системи розчинників, що використовувались для розчинення твердого полімеру загущувача. Найкращі результати з точки зору інтенсивності забарвлень забезпечує склад № 1: K/S дорівнює 16,5, тоді як при використанні типової загустки з натрій альгінату K/S складає 11,3. Така різниця в інтенсивності забарвлень дає можливість при використанні загустки з модифікованого поліетоксилату скоротити вміст барвника у композиції для друкування.

Достатньо високою, як порівняти з типовим зразком, була також інтенсивність забарвлень, одержаних при використанні загущувача, який розчиняли у суміші етиленгліколю, ізопропілового спирту та води. Відомо, що саме пропіленгліколь, етиленгліколь та ізопропіловий спирт використовуються для інтенсифікації процесу фіксації на хімічних волокнах дисперсних барвників, оскільки останні різною мірою розчиняються в цих розчинниках.

Інтенсифікація забарвлень має місце при друкуванні й іншими дисперсними барвниками, що видно з табл. 4.

Звертає на себе увагу рівнота забарвлень при застосуванні модифікованого поліетоксилату. Підвищення рівноти можна пояснити кра-

Таблиця 3

Вплив органічних розчинників на якість забарвлень дисперсним синім ПЕ поліестерної тканини

Показники якості забарвлень	Склади розчинників у розчині загущувача (за табл. 1)			Типовий (з натрій альгінатом)
	1	2	3	
До прання при 100^{0}С	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
До тертя	5/5	5/5	5/5	5/5
Функція K/S	16,5	15,6	13,1	11,3

Таблиця 4

Вплив типу загусника на якість забарвлень

Дисперсний барвник	Найменування показника якості	Загустка	
		альгінатна, 3%	модифікований поліетоксилат, 10%
Синій ПЕ	інтенсивність забарвлень, K/S	9,5	10,7
	нерівнота забарвлень, %	5,7	3,0
Фіолетовий 2С	інтенсивність забарвлень, K/S	7,9	10,5
	нерівнота забарвлень, %	5,5	4,1
Темно-коричневий ПЕ	інтенсивність забарвлень, K/S	10,1	12,3
	нерівнота забарвлень, %	6,5	4,3

Таблиця 5

Вплив загусника з модифікованого поліетоксилату на кольорові характеристики забарвлень

Барвник	Склад волокна тканини	Зміни кольорових характеристик забарвлень				
		загальна кольорова різниця dE	світлота dL	чистота dC	відтінок dh	відносна фарбувальна сила, %
синій ПЕ	триацетат	6,73	–6,41	–0,66	1,92	145,8
синій ПЕ	поліамід і ацетат^0	9,61	–8,96	0,30	3,45	177,4
темно-коричневий ПЕ	триацетат	6,33	0,43	–4,68	4,24	110,6

щими поверхнево-активними властивостями загущувача, що забезпечують рівномірне змочування поверхні тканини. Визначення поверхневого натягу загусника, виготовленої з нового загущувача, показало, що цей показник нижчий за показник альгінатного загусника. Підвищенню рівноти забарвлень дисперсними барвниками можуть сприяти органічні розчинники, що знаходяться у випускній формі загущувача, оскільки вони знижують поверхневий натяг фарби та сприяють змочуванню поверхні тканини, що друкується.

Поряд з підвищенням інтенсивності забарвлень застосування модифікованого поліетоксилату при друкуванні дисперсними барвниками супроводжувалось зміною кольорових характеристик забарвлень. В табл. 5 наведено виробничі дані з впливу загусника з модифікованого поліетоксилату на кольорові характеристики забарвлення проти забарвлень, одержаних композиціями, загущеними загусткою на основі натрій альгінату. Для випробувань на виробництві було запропоновано тканини з ацетатного волокна та суміші його з поліамідним.

Відносна фарбувальна сила забарвлення дисперсним синім ПЕ зросла до 145,8% на триацетатній тканині та до 177,4% на поліамідно-ацетатній. Забарвлення стало, головним чином, темнішим без особливих змін чистоти кольору і з появою незначного червоного відтінку.

Кольорові характеристики забарвлень дисперсним синім ПЕ, подані у вигляді кольорових трикутників, показують зміни у кольорі, що пов'язані, головним чином, зі збільшенням кількості барвника на волокні: усі координати кольору змінилися пропорційно (рис. 5,а). При друкуванні дисперсним темно-коричневим ПЕ загальна кольорова різниця майже така ж, як синього – 6,33, але вона викликана зміною відтінків, що видно з кольорового трикутника (рис. 5,б).

Зміни кольорових характеристик забарвлення залежать від марки барвника. Найбільші зміни мають місце при використанні барвників, які є сумішами. При друкуванні такими барвниками спостерігається кольорова різниця, що пов'язана зі зміною відтінку кольору і його чистоти. Координати кольору при цьому змінюються непропорційно. Цей фактор слід брати до уваги при застосуванні нового загусника.

Перевагою нового загущувача є зниження зафоновування білого фона при промиванні надрукованої тканини, що було відмічено на виробничих зразках надрукованої тканини. Білизна білого фону після промивання, як порівняти з тканиною, надрукованою з використанням натрій альгінату, підвищується з 70% до 88%. Цю перевагу нового загущувача ми пов'я-

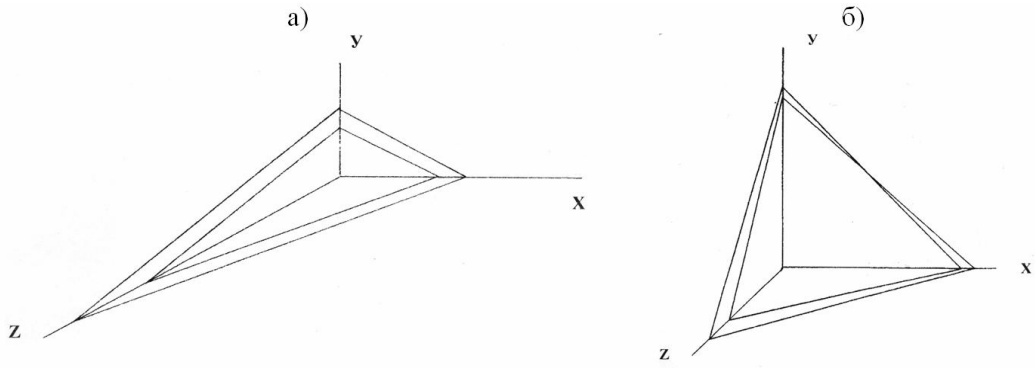


Рис. 5. Зміни кольорового трикутника при заміні у композиції для друкування натрій альгінату на модифікований поліетоксилат: а – синій ПЕ; б – темно-коричневий ПЕ

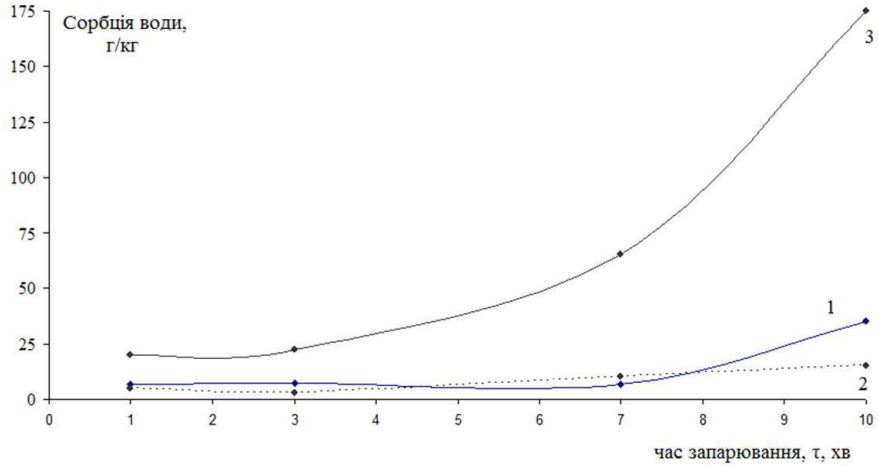


Рис. 6. Вплив типу загущувача на поглинання води в процесі запарювання тканини за відсутності сечовини: 1 – натрій альгінат; 2 – манутекс RS; 3 – Лапрол-ДЗ

зуємо також з його поверхнево-активними властивостями.

Наявність в молекулах полімеру загущувача фрагментів етиленоксиду $(-CH_2-CH_2-O-)_n$ забезпечує не тільки нижчий поверхневий натяг загусників, але зумовлює активне насичення плівки загущувача і тканини вологою в запарній камері, що видно з рис. 6. В друкарських композиціях на основі альгінатних загусника насичення водою забезпечують добавки сечовини, що виконує роль гідротропної речовини. Як видно з рис. 6, за її відсутності насичення тканини й плівки загущувача з натрій альгінату, на відміну від загустки з модифікованого поліетоксилату, не відбувається.

Новий загущувач як термопластична полімерна речовина в процесі запарювання надрукованої тканини в запарній камері при температурі 170^{0}C або при термообробці, яку здійснюють при температурі до 220^{0}C, забезпечує більшу проникність плівок для барвника при його дифузії у волокно проти плівок таких загусток, як натрій альгінат. Більша проникність плівок супроводжується підвищенням інтенсивності забарвлення тканини.

Нижче в таблиці 6 наведено дані з проникності плівок різних загущувачів проти модифікованого поліетоксилату. Проникність плівок загущувачів оцінювали за забарвленням тканини дисперсним синім ПЕ, переведеним у газоподібний стан.

Як видно з табл. 6, вища інтенсивність забарвлення спостерігається при дифузії барвника з плівки модифікованого поліетоксилату.

Отже, підвищення інтенсивності забарвлення дисперсними барвниками при друкуванні з використанням модифікованого поліетоксилату забезпечується декількома властивостями загущувача, серед яких наявність органічного розчинника у розчині загущувача, гідротропні властивості, термопластичний характер полімеру загущувача.

Таблиця 6

Проникність плівок загущувачів, що використовуються у композиціях для друкування тканин

Загущувач		Інтенсивність забарвлення, K/S
Назва	відсоток у загуснику	
Ммодифікований поліетоксилат	12	9,1
Модифікований поліетоксилат	10	9,5
Манутекс RS	3	7,2
Карбоксиметилцелюлоза	6	6,6
Натрій альгінат	7	6,5

Висновки

1. Показано можливість використання поліетоксилату, модифікованого діізоціанатом і жирним спиртом, як текстильно-допоміжної речовини комплексної дії.

2. Доведено придатність модифікованого поліетоксилату для використання як загусників композицій для друкування пігментами і дисперсними барвниками.

3. Встановлено, що поряд зі здатністю надавати композиціям для друкування текстильних матеріалів пігментами необхідних реологічних властивостей, модифіковані поліетоксилати виступають у цих системах як стабілізатори, а також як пом'якшувачі грифа надрукованих тканин, що дає можливість скоротити число компонентів у композиціях.

4. Модифіковані поліетоксилати як загустки при друкуванні дисперсними барвниками виступають у ролі інтенсифікаторів двох процесів: фіксації дисперсних барвників на волокнах і насичення вологою плівки загущувача і волокна в запарній камері, завдяки чому прискорюється дифузія барвників у волокно і зростає інтенсивність забарвлень.

Інтенсивне насичення надрукованої тканини вологою свідчить про гідротропні властивості загустки з модифікованим поліетоксилатом і дає можливість вилучити із композицій для друку спеціальні речовини, що додають з цією метою.

5. Показано, що термопластичний характер плівки полімера загустки з модифікованим поліетоксилатом забезпечує при термообробці її більшу проникність, завдяки чому збільшується інтенсивність забарвлень дисперсними барвниками.

Отже, посилення інтенсивності забарвлень дисперсними барвниками при друкуванні композиціями, загущеними загустками з модифікованими поліетоксилатами, забезпечується наявністю у випускній формі згущувача органічних розчинників, гідротропними властивостями поліетоксилатів, термопластичним характером полімеру загущувача.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Effect* of crosslinking in textile pigment printing and enhancement of fastness properties / Waris M., Iqbal M., Aleem A., All F. // J. Chem. Soc. Pakistan. – 2009. – Vol.31. – No. 1. – P.145-150.

2. *Jassal M., Bajaj P.* Developments in acrylic-based thickeners as substitute of emulsion thickeners for pigment printing // Indian J. Fibre Text. Res. – 2001. – Vol.26. – P.143-155.

3. *Environmentally* sound pigment printing using synthetic thickening agents / Ibrahim N.A., El-Zairy M.R., Zaky S., Borham H.A. // Polym.-Plast. Technol. Eng. – 2005. – Vol.44. – No. 1. – P.111-132.

4. *Haraguchi K., Takehisa T., Fan S.* Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay // Macromolecules. – 2002. – Vol.35. – No. 27. – P.10162-10171.

5. *Мищенко А.В., Костыря Н.И., Антоненко Т.А.* Структура и механизм реологического поведения полиуретановых гелей, получаемых при застудневании // Укр. хим. журнал. – 2000. – Т.66. – № 2. – С.120-123.

6. *Мищенко А.В., Мищенко Е.В., Костыря Н.И.* Явление сдвигового загущения в полиуретановых гелях и его механизм // Вестн. Санкт-Петербургского технол. ун-та технол. и дизайна. – Сер. 1. Естеств. и техн. науки. – 2014. – № 1. – С.13-17.

7. *Surface* tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration / Burlatsky S.F., Atrazhev V.V., Dmitriev D.V., Sultanov V.I., Timokhina E.N., Ugolkova E.A., Tulyani S., Vincitore A. // J. Colloid Interface Sci. – 2013. – Vol.393. – P.151-160.

Надійшла до редакції 09.09.2019

MODIFIED POLYETHOXYLATES AS SUBSTANCES OF COMPLEX ACTION IN THE CHEMICAL PROCESSES OF TEXTILE FINISHING

A.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

[*] e-mail: daria_kachuk@ukr.net

The paper summarizes the results of the research into the use of polyethoxylates modified with isocyanates and fatty alcohol in the processes of textile finishing. It was showed that they can be used both as thickeners of pigment compositions based on polyurethane binders for the printing of textile materials and as components of compositions for printing with disperse dyes. The research also revealed the features of rheological behavior of thickening based on modified polyethoxylates and the ways of improvement of their pseudoplastic properties. It was found that modified polyethoxylates simultaneously act as protective colloids, which significantly increases their shelf life as compared with typical pigment compositions. The application of modified polyethoxylates allows reducing the number of components in the textile finishing compositions. First, the thickeners based on modified polyethoxylates act as intensifiers in the process of fixation on synthetic fibers during printing by disperse dyes, which allows decreasing the dye content in the composition for printing and thus reducing its consumption maintaining color intensity. Second, the efficiency of modified polyethoxylates as intensifiers of moisture adsorption allows reducing or even completely eliminating the content of hydrotropic substances (in particular, urea) that are present in typical compositions. Third, the use of modified polyethoxylates in pigment compositions results in complete removal of special softeners from compositions, since polyethoxylates act as effective softeners of printed fabrics.

Keywords: polyurethane; thickener; pigment; disperse dye; rheology; printing; textile material; textile-auxiliary substance.

REFERENCES

1. 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.

2. Jassal M., Bajaj P. Developments in acrylic-based thickeners as substitute of emulsion thickeners for pigment printing. *Indian Journal of Fibre & Textile Research,* 2001, vol. 26, pp. 143-155.

3. 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.

4. Haraguchi K., Takehisa T., Fan S. Effects of clay content on the properties of nanocomposite hydrogels composed of poly(N-isopropylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 2002, vol. 35, pp. 10162-10171.

5. Mishhenko A.V., Kostyrja N.I., Antonenko T.A. Struktura i mekhanizm reologicheskogo povedeniya poliuretanovykh gelei, poluchaemykh pri zastudnevanii [The structure and mechanism of the rheological behavior of polyurethane gels obtained by gelling]. *Ukrainskij Khimicheskij Zhurnal*, 2000, vol. 66, no. 2, pp. 120-123. (*in Russian*).

6. Mishhenko A.V., Mishhenko E.V., Kostyrja N.I. Yavlenie sdvigovogo zagushheniya v poliuretanovykh gelyakh i ego mekhanizm [Effect of shear thickening in polyurethane gels and its mechanism]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo Tekhnologicheskogo Universiteta Tekhnologii i Dizaina. Seriya 1. Estestvennye i Tekhnicheskie Nauki*, 2014, no. 1, pp. 13-17. (*in Russian*).

7. Burlatsky S.F., Atrazhev V.V., Dmitriev D.V., Sultanov V.I., Timokhina E.N., Ugolkova E.A., Tulyani S., Vincitore A. Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 393, pp. 151-160.