

На правах рукописи

Целмс Роман Николаевич

**СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВЫХ
СОПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ ПИГМЕНТАМИ И АКТИВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

**Специальность:
05.19.02 – Технология и первичная обработка
текстильных материалов и сырья**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

**Санкт-Петербург
2010**

Работа выполнена на кафедре химической технологии и дизайна текстиля в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор
КИСЕЛЕВ Александр Михайлович

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
ПАВУТНИЦКИЙ Вячеслав Васильевич

доктор химических наук, профессор
ТОЛМАЧЕВ Игорь Андреевич

Ведущая организация: кафедра «Химическая технология волокнистых материалов»
ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится «20» апреля 2010 года в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна», ауд. 241.

Адрес: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна».

Текст автореферата размещен на сайте СПГУТД: [http:// www.sutd.ru](http://www.sutd.ru)

Автореферат разослан 16 марта 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
Д 212.236.01, доктор технических наук,
профессор

А.Е.Рудин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. Художественно-колористическое оформление текстиля, выбор дизайнерских и технологических решений, позволяющих создавать изделия в соответствии с современными тенденциями развития стиля и моды, обладающие конкурентоспособностью и высоким качеством, является важнейшей составляющей в общем процессе производства отечественной текстильной продукции. При этом важная роль принадлежит процессам текстильной печати, которые дают возможность формировать на материале рисунки и композиции в соответствии с законами и направлениями художественного проектирования текстиля.

В настоящее время в мировой текстильной печати наиболее широко используются пигменты и активные красители, доля которых среди других классов красящих веществ превышает 80 %. Печатание этими красителями имеет свои преимущества и сложности, но, в любом случае, остается актуальной задача обоснования выбора загустителя печатных красок, от правильности которого зависят их реологические и печатные свойства и, в конечном итоге, качество узорчатой расцветки текстильного материала. В этой связи повышенный интерес представляют синтетические загустители на основе сополимеров, содержащих карбоксильные группы, способные к повышению вязкости в щелочной среде. Такие загустители образуют пленки, которые можно рассматривать как перспективные для печати пигментами и активными красителями с переходом к малокомпонентным композициям. Печатные процессы, построенные на данной основе экономичны, характеризуются экологической безопасностью применения, позволяют повысить уровень художественно-колористического оформления текстиля.

Согласно вышеизложенному, проблему совершенствования технологии печатания текстильных материалов пигментами и активными красителями следует считать актуальной и имеющей большое значение для расширения ассортимента и повышения качества отечественных текстильных изделий.

Диссертационная работа выполнена на базе учебно-научно-инновационного комплекса «Текстиль: цвет и дизайн» при кафедре химической технологии и дизайна текстиля СПГУТД в соответствии с программами НИР «Лентек 1.12-06-10» и гранта Минобрнауки России (2009-10 гг). Отдельные разделы работы проводились совместно с ООО «Норд-Синтез» (Санкт-Петербург).

Цель и задачи диссертационного исследования. Цель диссертационной работы состоит в научном обосновании и разработке технологий печатания текстильных материалов пигментами и активными красителями с использованием малокомпонентных составов на основе акриловых карбоксилсодержащих сополимеров (латекса МН-10), позволяющих повысить качество узорчатой расцветки, технико-экономические и экологические показатели печатных процессов, реализуемых на предприятиях текстильной промышленности.

Для достижения поставленной цели теоретические и экспериментальные исследования проводились в следующих основных направлениях:

- анализ научно-технической информации, рассматривающей взаимосвязь между свойствами загусток и печатных красок и качеством узорчатой расцветки текстильных материалов;
- сравнительное изучение свойств водных дисперсий синтетических латексов и пленок на их основе с целью выбора наиболее перспективного загустителя, повышающего вязкость в щелочной среде;

- исследование реологических и печатно-технических свойств красок на основе латекса МН-10 и его смесей с натуральными загустителями с оценкой качества печати пигментами и активными красителями;
- разработка и оптимизация малокомпонентных печатных составов на основе новых типов загущающих веществ;
- разработка технологических регламентов печатных процессов, оценка их технико-экономической и экологической эффективности по результатам испытаний на текстильных предприятиях.

Объекты и методы исследования. Объектами исследований в диссертационной работе являлись целлюлозосодержащие текстильные материалы, органические пигменты и активные красители различного строения, натуральные загустители и синтетические латексы, силиконовые смягчители и другие текстильно-вспомогательные вещества.

Теоретические и экспериментальные исследования проводились с использованием коллоидно-химических, физико-химических и физико-механических методов (колориметрия, вискозиметрия, ИК-спектроскопия, адгезиометрия, микрофотографирование и др.) на современной приборной технике («Реотест-2», «Instron-1122», СФ-26 и др.), позволяющей получать достоверные результаты. Обработка экспериментальных данных проводилась методами математической статистики с применением ПЭВМ.

Научная новизна результатов диссертационной работы состоит в следующем:

- доказана возможность использования водной дисперсии акрилового сополимера латекса МН-10 в качестве загустителя при печатании целлюлозосодержащих материалов пигментами и активными красителями с раскрытием механизма его загущения в щелочной среде;
- создана малокомпонентная пигментная печатная композиция на основе акрилового сополимера со средней степенью карбоксилирования, обеспечивающая прочное адгезионное закрепление частиц красителя на волокнистом субстрате с сохранением мягкости грифа напечатанного материала;
- впервые предложен состав на основе натурального и синтетического загустителя, позволяющий при печати активными красителями повысить степень их ковалентной фиксации, снизить количество десорбированного красителя в процессе промывки напечатанной ткани и сообщить ей свойства несминаемости за счет образования полимерной пленки на волокнистом субстрате.

Практическая значимость результатов диссертационного исследования заключается:

- в создании новых типов синтетических загустителей для печати текстильных материалов перспективными классами красителей, применение которых позволяет повысить качество художественно-колористического оформления и конкурентоспособность отечественных текстильных изделий;
- в совершенствовании процесса пигментной печати за счет применения малокомпонентных бесформальдегидных составов, имеющих невысокую стоимость и позволяющих получить прочные окраски при сохранении мягкости грифа напечатанной ткани;
- в возможности повышения степени полезного использования активных красителей и качества узорчатой расцветки текстильных материалов при применении разработанных комплексных загусток на основе натуральных и синтетических компонентов;

– в возможности повышения технико-экономических показателей при реализации разработанных технологий печати и улучшения экологической ситуации за счет снижения загрязнения сточных вод и исключения выделения формальдегида при работе печатных цехов текстильно-отделочных предприятий;

– в использовании результатов работы для совершенствования учебного процесса при подготовке специалистов по специальности «Химическая технология и оборудование отделочного производства», «Химическая технология реставрации и облагораживания текстильных изделий, кожи и меха» и «Дизайн текстиля» (промышленный дизайн).

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и получили положительную оценку на Всероссийской научно-технической конференции студентов и молодых ученых «Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности», СПб, СПГУТД, 2004-07; международной конференции «Конъюнктура рынка текстиля и пути создания конкурентоспособной продукции», Москва, МГТУ им. А.Н.Косыгина, 2005; региональной научной конференции «Актуальные проблемы защиты окружающей среды», Чебоксары, 2006; межвузовской научно-технической конференции «Студенты и молодые ученые-производству», Кострома, 2007; международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности», Иваново, 2008; международной конференции «Текстильная химия», Иваново, 2008; международной научной конференции «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов», СПб, СПГУТД, 2008; международной научно-методической конференции «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей», СПб, СПГУТД, 2009.

Публикации. Результаты исследований, отражающих основное содержание диссертационной работы, опубликованы в 15 печатных работах, в том числе в 4 статьях (3-х из перечня, рекомендованного ВАК РФ) и 11 тезисах докладов, опубликованных в сборниках трудов научно-технических конференций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения (общих выводов), библиографического списка источников информации (192 наименования) и приложения. Содержит 109 с. машинописного текста, 38 рисунков, 34 таблицы. Общий объем диссертации составляет 161 с.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении к диссертации раскрыта актуальность темы диссертационного исследования, описаны объекты и методы исследований, отмечены основные положения научной новизны и практической значимости полученных результатов.

В первой главе осуществлен анализ факторов, влияющих на качество текстильной печати и проблем, сопровождающих применение пигментов и активных красителей в этом процессе. Определено ведущее место этих классов красителей в технологиях узорчатой расцветки текстильных материалов. Дана характеристика составов для печати органическими пигментами с анализом целевых функций, входящих в них компонентов. Сделан акцент на целесообразность использования дисперсных набухающих загустителей на основе карбоксилированных акриловых сополимеров.

Подчеркнута важность обоснованного и правильного выбора загустителей для печатания активными красителями, способными вступать с ними в химическое взаимодействие с последующей инактивацией и снижением степени полезного использования. Проанализированы способы печатания активными красителями с выделением существующих проблем их практического использования.

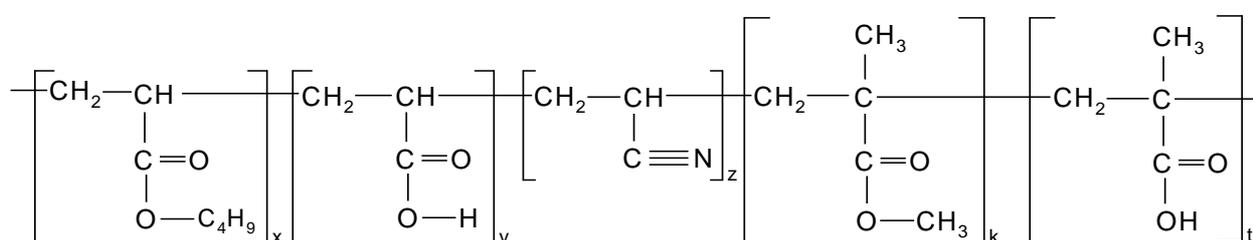
Особенное внимание уделено рассмотрению механизмов вязкого течения загусток и печатных красок и оценке их реологических свойств во взаимосвязи с качественными показателями процесса текстильной печати.

На основании критического анализа содержания первой главы диссертации сделано заключение по литературно-аналитическому обзору и определены основные направления проведения экспериментальных исследований.

Во второй главе дана характеристика объектов и методов диссертационного исследования, а также методов статистической обработки полученных результатов и оценки погрешности измерений.

Третья глава диссертации включает результаты обоснования и разработки малокомпонентных пигментных композиций на основе латекса МН-10, предназначенных для печатания целлюлозосодержащих текстильных материалов.

В разделе 3.1 проведено исследование свойств водных дисперсий синтетических латексов, в том числе латекса МН-10, имеющего следующий состав сополимера:



Смачивание текстильных волокнистых материалов при нанесении печатной краски и их более эффективное импрегнирование достигаются при снижении значений поверхностного натяжения на границе раздела фаз. Методом Du Nouij (DIN ISO 1409) определены значения σ для 5 марок бутадиенстирольных, дивинилнитрильных латексов и латекса МН-10 (таблица 1).

Таблица 1 – Поверхностное натяжение 0.01 %-ных водных дисперсий синтетических латексов

Марка латекса	Состав сополимера	Сухой остаток, %	pH	σ , мН/м
СКС-50П	Дивинил-стирол	28	5.8	44.6
СКС-65 ГП	Дивинил-стирол	34	6.4	42.3
БНК 20/20	Дивинил-акрилонитрил	25	7.6	38.4
БНК 20/35	Дивинил-акрилонитрил	40	8.1	33,1
МН-10	Бутилакрилат-акриловая кислота-акрилонитрил-метилметакрилат-метакриловая кислота	41	5.3	36.7
Вода	НОН	–	7.0	72.8

Показано, что водная дисперсия латекса МН-10 обладает достаточно низким значением поверхностного натяжения (36.7 мН/м), что связано с повышенным содержанием гидрофильных групп в структуре сополимера. Быстрое смачивание и пропитка текстильного материала красками на основе данного латекса способствует интенсификации процесса пленкообразования и более прочному закреплению частиц пигмента на волокнистом субстрате.

Методом светопропускания определены интервалы размеров частиц в водных дисперсиях синтетических латексов (рисунок 1). Установлено, что для латекса МН-10 размер частиц лежит в диапазоне 100-150 нм, что обуславливает высокие значения

внутренней поверхности дисперсной системы и также способствует эффективному пленкообразованию на поверхности текстильного материала.

Агрегативная устойчивость дисперсий латексов оказывает существенное влияние на результаты печатного процесса. Образование в краске в результате возможной коагуляции укрупненных частиц нарушает однородность консистенции печатной краски, ухудшает ее свойства, негативно отражается на качестве печатного рисунка. Установлено, что максимальное дестабилизирующее влияние на дисперсии латексов оказывают значения pH среды и присутствие в системе солей (электролитов). Показано, что латекс МН-10 обладает повышенной агрегативной устойчивостью к действию электролитов, однако их применение (в частности, хлорида аммония) должно иметь концентрационный предел при содержании в печатной краске (0.5-1 % масс.) для обеспечения необходимой стабильности пигментной композиции. Важен также контроль значений температуры и pH (> 7) при практическом применении печатных красок. В целом подтверждена возможность использования латекса МН-10 в процессе пигментной печати.

В разделе 3.2 представлены результаты исследования процесса загущения латекса МН-10 и реологических свойств загусток и печатных красок на его основе. В данном случае используется специфическая способность карбоксилированных латексов к загущению в щелочной среде, причем, как показано в работе В.А.Епишкиной, их вязкость возрастает с увеличением числа COOH-групп в структуре сополимера латекса. Анализ реологических зависимостей вязкого течения различных загустителей в диапазоне градиентов скорости сдвига от 1.5 до 1312 c^{-1} показал, что реологическое состояние загустки на основе латекса МН-10 является сопоставимым с реологией традиционных загусток на основе природных и синтетических полимеров (рисунок 2). Установлено, что эти загустители представляют собой псевдопластические жидкости с достаточно высокой текучестью. Вязкая система на основе латекса МН-10 имеет высокую дина-

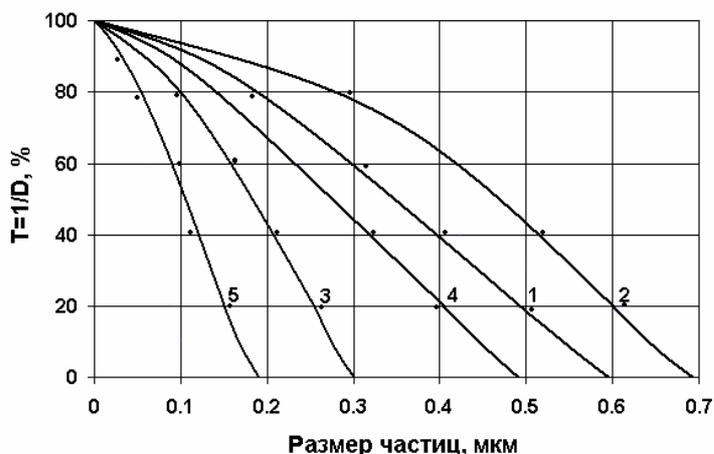


Рисунок 1 – Зависимость светопропускания от размера частиц водных дисперсий синтетических латексов:

1 – латекс СКС-50 П; 2 – латекс СКС-65 ГП; 3 – латекс БНК 20/20; 4 – латекс БНК 20/35; 5 – латекс МН-10.

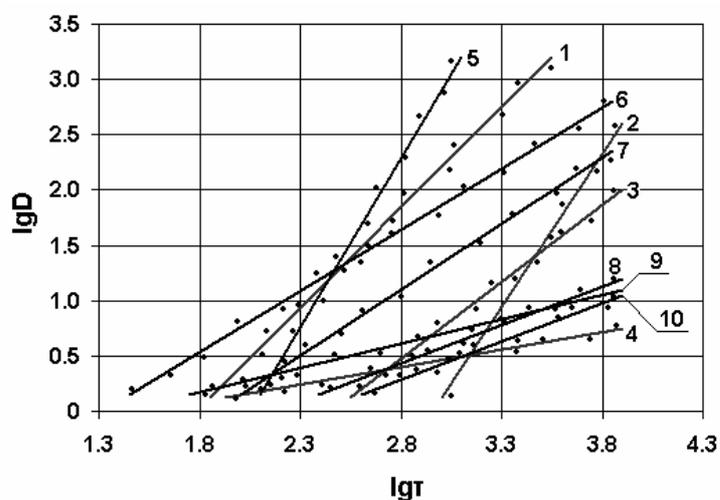


Рисунок 2 – Реологические зависимости вязкого течения водных растворов загустителей:

1 – сольвитоза С-5; 2 – крахмал маисовый; 3 – манутек RS; 4 – Na-KML; 5 – САКАС; 6 – латекс В1; 7 – латекс БНК 20/20; 8 – латекс МН-10; 9 – фердикер BOA; 10 – акраконц BN.

мическую устойчивость и степень тиксотропного восстановления структуры (98-99%) (таблица 2).

Таблица 2 – Реологические свойства водных растворов загустителей

Наименование	Конц./COOH	pH	$\eta_{1,5, c^{-1}}$	ДУС	Асп, %
Крахмал маисовый	12/-	5.0	29.9	-5.5	78.6
Манутекс RS	3,5/	5.4	20,6	1.25	91.0
На-КМЦ	7,5/-	9.3	26,9	-2.12	83.7
Сольвитаза С-5	3,0/-	8.8	5.2	0.29	71.1
Фердикер ВОА	–	8.0	24.0	-5.5	79.8
Акраконц ВN	–	8.3	4.9	8.0	93.3
Клеар	–	7.0	112.6	0.8	96.4
Латекс БНК 20/20	-/20	9.0	4.1	-3.05	95.7
Латекс В1	–	8.5	3.2	2.75	86.3
САКАС	1.0/6	6.0	25.0	–	57.3
Латекс МН-10	-/8	10.0	15.0	-2.5	99.8

Это обуславливает быстрое восстановление значений эффективной вязкости после снятия механической нагрузки со стороны печатного органа (вал, ракля) и образования рисунка на ткани с четким контуром и необходимой степенью пропечатки материала.

Экспериментально установлено, что максимуму загущения латекса МН-10 при наиболее полной ионизации карбоксильных групп соответствует интервал pH=8.5-10, при котором вяз-

кость покоя системы достигает 35-40 Па·с (рисунок 3а), что является достаточным для сообщения краске печатных свойств. Выход за пределы указанного интервала приводит к снижению вязкости: при понижении pH из-за неполной ионизации COOH-групп, при повышении – вследствие разрушения сольватно-гидратных оболочек, служащих причиной набухания сополимера в щелочной среде (механизм загущения показан на рисунке 3б). В соответствии с этим механизмом в оптимальной зоне pH происходит

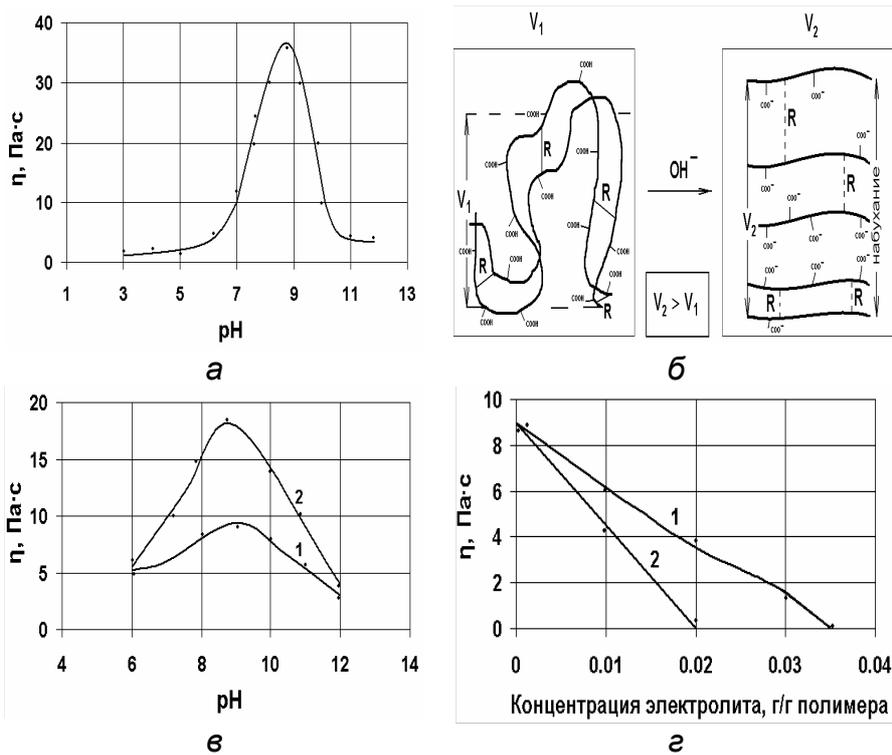


Рисунок 3 – Механизм загущения водной дисперсии латекса МН-10 в щелочной среде и влияние различных факторов на вязкость загусток на его основе.

выпрямление и ориентация макромолекул, вследствие взаимного отталкивания ионизированных COO⁻-групп и набухание системы в точках образования сольватных оболочек, которые являются «центрами загущения». При этом происходит увеличение объема и вязкости загустки. Показано, что повышение концентрации щелочного агента (NH₄OH) приводит к пропорциональному росту вязкости дисперсии латекса МН-10 (рисунок 3в: 1 – NH₄OH (12.5%), 2 – NH₄OH (25%)), что можно использовать

для регулирования вязкости загусток и печатных красок. Введение хлоридов аммония (рисунок 3 а, кривая 1) или магния (рисунок 3 а, кривая 2) приводит к падению вязкости загустки, вследствие подавления ионизации карбоксильных групп. При этом хлорид магния оказывает более сильный «разжижающий» эффект по причине более выраженного нейтрализующего действия катионов Mg^{2+} . Поэтому для практического применения в случае необходимости лучше использовать хлорид аммония в концентрации до 5 г/кг.

Таким образом, загустки на основе латекса МН-10 обладают комплексом необходимых реологических свойств, что позволяет использовать их в процессах текстильной печати.

В разделе 3.3 проведены исследования свойств пленок латекса МН-10 и печатных красок и оценена возможность создания малокомпонентного пигментного состава, не включающего формальдегидсодержащие компоненты.

Ответ на вопрос о качестве пигментной печати при использовании рекомендуемого латекса является основным и от него зависит эффективность внедрения создаваемой технологии в производство. В результате проведенного эксперимента получены сравнительные данные, характеризующие качество пигментной печати хлопчатобумажных и хлопко-лавсановых (67:33) тканей при использовании рекомендуемого и двух импортных составов фирм «Minerva» и «Holliday Chemicals» («НС») (таблица 3). Установлено, что по показателям устойчивости окрасок к мокрым обработкам, их интенсивности, прочности к трению и жесткости напечатанной ткани полученные результаты сопоставимы между собой.

Таблица 3 – Сравнительная оценка качества пигментной печати целлюлозосодержащих тканей

Показатели качества	Состав фирмы «Minerva»		Состав фирмы «НС»	Рекомендуемый состав на основе латекса МН-10	
	хлопок	х/л	хлопок	хлопок	х/л
Устойчивость окраски к сухому трению, балл	3	3	3	2	2
Устойчивость окраски к мокрому трению, балл	4	3	4	4-5	4
Устойчивость окраски к стирке, балл	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5	5/5/5
Интенсивность окраски F(R)	19.0	18.9	13.9	18.0	17.5
Увеличение жесткости, раз	6.7	32.3	5.5	1.8	5.5

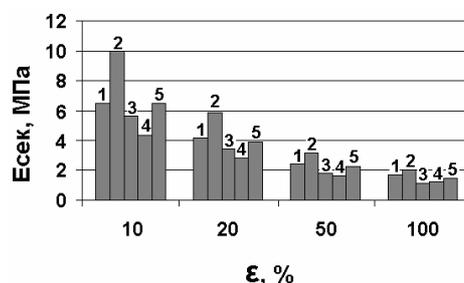
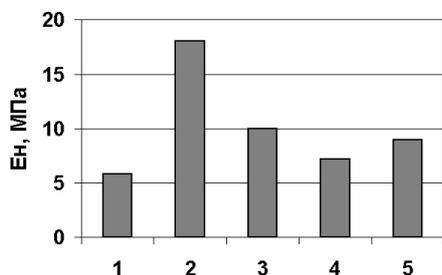
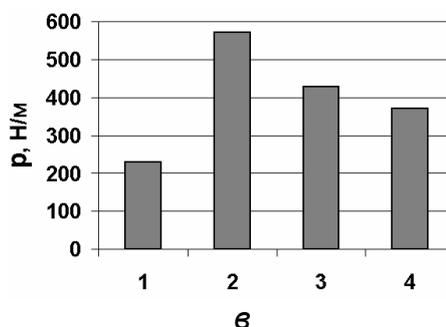
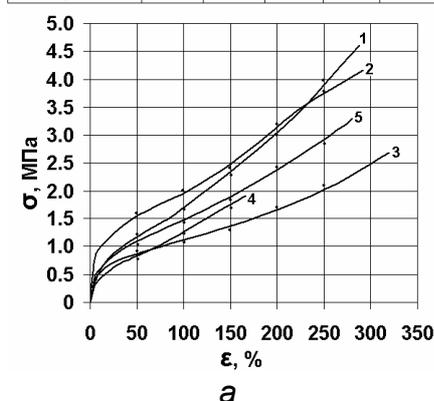
В то же время, анализ данных таблицы 3 показывает, что предлагаемая пигментная краска не обеспечивает необходимой устойчивости окрасок к сухому трению (2 балла) и придает напечатанной ткани повышенную жесткость. С целью решения данной проблемы в состав печатной краски были введены силиконовые препараты (Ultralaube E-620 и ПМС-200), что позволило снизить показатели жесткости практически до уровня исходной ткани (изменения в интервале 0.7-1.1) и одновременно повысить устойчивость окрасок к сухому трению до 5 баллов (таблица 4).

Таблица 4 – Влияние силиконовых препаратов на качество пигментной печати хлопчатобумажной ткани составом на основе латекса МН-10

Показатели качества	Силиконовые препараты	
	Ultralaube E-620	ПМС-200
Устойчивость окраски к сухому трению, балл	5	5
Устойчивость окраски к мокрому трению, балл	5	5
Интенсивность окраски, F (R)	21.0	21.8
Жесткость ткани после печати, мкН·см ²	1205	758
Увеличение жесткости, раз	1.1	0.7

Последнее обстоятельство связано с образованием совокупной пленки латекса МН-10 и силиконового полимера, более прочно закрепляющей частицы пигмента на волокнистом субстрате и имеющей меньший коэффициент трения (эффект «проскальзывания» при фрикционных воздействиях). Наблюдаемые позитивные эффекты связаны с изменением свойств пленок на основе латекса МН-10. Специальными измерениями на регистрирующем адгезиометре «Instron-1122» был определен комплекс их физико-механических показателей. На основании анализа диаграмм растяжения латексных пленок, значений их разрывной прочности, начального и секущего модулей жесткости (рисунок 4 а, б) доказано, что введение кремнийорганических препаратов позволяет снизить величину разрывного напряжения, увеличить эластичность пленок, снизить их жесткость. В результате напечатанная пигментами ткань имеет мягкий гриф, что положительно влияет на потребительские свойства готовых изделий. Сделанный ранее вывод о повышенной устойчивости пигментных

Номер образца	1	2	3	4	5
σ_p , МПа	4.6±0.2	4.2±0.2	2.7±0.1	1.9±0.1	3.3±0.2
ϵ_p , %	288±2	292±2	320±2	167±1	280±2



б

Рисунок 4 – Физико-механические и адгезионные характеристики пленок пигментных красок на основе латекса МН-10:

1 – латекс МН-10; 2 – латекс МН-10 ($\eta=8.6$ Па·с); 3 – латекс МН-10 + E-620; 4 – латекс МН-10 + ПМС-200; 5 – латекс МН-10 ($\eta=13.1$ Па·с).

окрасок, полученных при печати по рекомендуемому рецепту подтверждается высокими показателями адгезии пленки печатной краски (на уровне 400 Н/м) к целлюлозосодержащей ткани (рисунке 4 в).

В результате проведенных исследований предложена теоретически обоснованная рецептура малокомпонентного состава пигментной печатной композиции на основе латекса МН-10 и силиконовых препаратов. Доказано, что использование этого состава по

схеме «печать пигментами-сушка-термообработка» позволяет получить на целлюло-

зосодержащем текстильном материале качественные рисунки с интенсивными и прочными окрасками при сохранении мягкости напечатанной ткани (таблица 5).

Таблица 5 – Рецепт разработанного пигментного состава и качество печати целлюлозосодержащих тканей

Компонент состава	Концентрация, %	Показатели качества печати	Значения показателя		
			х/б	вискозная	хл/лав
Латекс МН-10	92	Устойчивость окраски к сухому трению, балл	5	5	5
NH ₄ OH (25 %)	1	Устойчивость окраски к мокрому трению, балл	5	5	5
Ultralaube E-620	4	Устойчивость окраски к стирке, балл	5/5/5	5/5/5	5/5/5
Пигмент	3	Интенсивность окраски, F (R)	21.0	22.3	21.4
		Жесткость ткани, мкН·см ²	1200	800	1100

Отсутствие в предлагаемой композиции предконденсатов термореактивных смол и катализаторов делает ее стабильной и исключает возможность выделения формальдегида в процессе термообработки напечатанного материала. Это позволяет снизить расход и стоимость химических материалов и улучшить экологическую ситуацию на текстильно-отделочном предприятии.

В главе 4 обоснована и исследована возможность применения латекса МН-10 как компонента комплексной загустки для печатания активными красителями.

В разделе 4.1 обоснован выбор компонентов комплексной загустки для печати активными красителями, оценены ее реологические свойства и качество печати хлопчатобумажной ткани. Целесообразность применения печатных красок на основе таких загусток обусловлена исключением взаимодействия хромофорных анионов красителя с ионизированными COO⁻-группами латекса МН-10, наличием в составе краски щелочного агента, выполняющего функцию активатора загущения и создания среды для образования ковалентной связи между красителем и волокном, а также формированием пленки, препятствующей десорбции красителя и придающей напечатанной ткани эффект несминаемости.

При проведении эксперимента использовался способ печатания плоскими сетчатыми шаблонами с применением различных типов активных красителей и их фиксацией в среде влажного насыщенного пара и горячего воздуха.

Вискозиметрическими измерениями установлена близость реологического состояния загустки на основе солей альгиновой кислоты (манутекс RS) и их смеси с латексом МН-10 в различных соотношениях.

Введение в состав комплексной загустки акрилового сополимера, образующего прочную пленку на поверхности ткани, приводит к повышению ее жесткости, что не характерно для печатания активными красителями. Это особенно проявляется при печатании с манутексом RS, способным к образованию пространственно сшитых структур с участием атомов металлов (Ca, Mg). В связи с этим предложено дополнительное введение в комплексную загустку акрилового латекса А-7Ф, образующего пленки с повышенной эластичностью. Данный латекс практически не изменяет реологических характеристик печатной композиции, которая в его присутствии имеет слабо выраженную тенденцию к повышению текучести. Расчетным методом установлено, что комплексная загустка «манутекс RS+латекс МН-10+латекс А-7Ф» имеет высокие показатели структурированности и степени тиксотропного восстановления структуры (более 80%), что позволяет при относительно невысокой вязкости покоя формировать на ткани четкие рисунки необходимого качества. Соответствующие показатели представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Качество печати хлопчатобумажной ткани активными красителями с использованием комплексных загусток

Показатели качества печати		Манутекс RS + латекс МН-10=1:3			[Манутекс RS + (латекс МН-10 + А-7Ф)]; ()=1:1, []=1:3				
Устойчивость окраски к сухому трению, балл (СТ)		5			5				
Устойчивость окраски к мокрому трению, балл (МТ)		5			5				
Устойчивость окраски к стирке, балл (С)		5/5/5			5/5/5				
Интенсивность окраски, функция ГКМ		11.2			12.9				
Жесткость ткани, мкН·см ²		1600			1430				
Резкость контура рисунка, мм		0.25			0.20				
Степень пропечатки ткани, %		97.8			97.5				
Степень ковалентной фиксации активного красителя, %									
винилсульфоновый (ВС)		89.4			90.1				
моноклортриазинный (МХТ)		90.5			91.5				
бифункциональный (БФ)		94.5			95.9				
Загуститель альгинат натрия+латекс МН-10	ГКМ	СТ	МТ	С, 60 °С	Степень фиксации, %			Δl, мм	СП, %
					ВС	МХТ	БФ		
1:1	3.16	5	5	5/5/5	85.1	89.3	92.4	0.15	97.5
3:1	3.32	5	5	5/5/5	87.2	88.5	90.3	0.20	98.0
1:3	3.37	5	5	5/5/5	85.4	89.6	92.7	0.15	97.9

Анализ полученных результатов показывает важность соблюдения количественного соотношения в системе «натуральный-синтетический» загуститель, равного 1 : 3 (при условии присутствия латекса А-7Ф). При этом достигается снижение жесткости ткани, получение ярких и прочных окрасок, отсутствие выраженного растекания краски за пределы контура рисунка при полной степени пропечатки ткани. Степень фиксации активных красителей (после промывки напечатанных образцов) находится на высоком уровне (85-95%) и соответствует существующим положениям, связывающим строение их хромофорной системы и количественное закрепление на волокнистом субстрате в следующем ряду:

Бифункциональный > моноклортриазинный > винилсульфоновый

Анализ образцов напечатанных тканей рекомендуемыми составами показал наличие эффектов повышения их механической прочности и появления свойств несминаемости (рисунок 5 а, б).

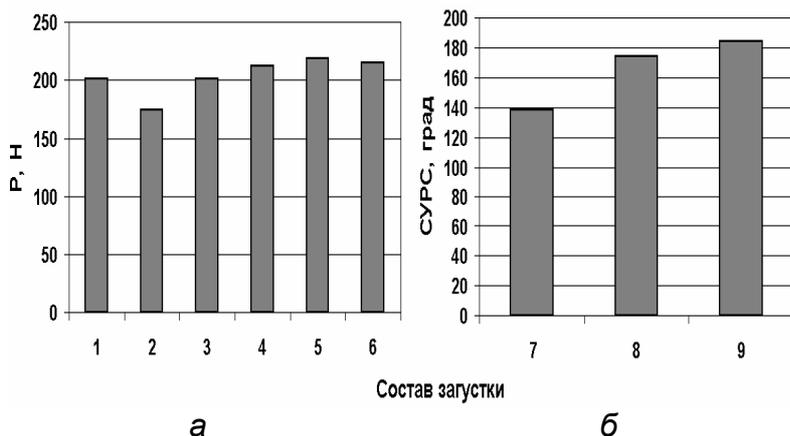


Рисунок 5 – Механическая прочность (а) и несминаемость (б) хлопчатобумажной ткани, напечатанной с применением комплексной загустки:

1,7 – ненапечатанная ткань; 2 – манутекс RS; 3 – латекс МН-10; 4 – манутекс RS+латекс МН-10=1:1; 5 – манутекс RS+латекс МН-10=1:3; 6 – [манутекс RS+(латекс МН-10+А-7Ф)], ()=1:1, []=1:3; 8 – манутекс RS+латекс МН-10=1:3; 9 – [манутекс RS+(латекс МН-10+А-7Ф)], ()=1:1, []=1:3.

Объяснение данных эффектов связывается с образованием на текстильном материале пленки акриловых сополимеров, которая в отличие от пленки натурального загустителя, удаляемой при промывке, прочно удерживается на субстрате, способствуя дополнительному закреплению активного красителя. При получении грунтовых рисунков, покрывающих большую часть площади ткани, можно говорить о совмещении процесса печати и несминаемой отделки.

В целом, применение предлагаемых комплексных

загусток позволяет улучшить и расширить свойства напечатанной ткани и потребительские качества текстильных изделий.

В разделе 4.2 даны экспериментальные подтверждения положительных эффектов, выявленных при печатании активными красителями.

Анализ полученных микрофотографий целлюлозного волокна после печати подтверждает наличие вокруг него пленки полимера, способствующей упрочнению окрасок и появлению эффектов заключительной отделки (рисунок 6).



Рисунок 6 – Микрофотографии целлюлозного волокна до и после процессов печатания.

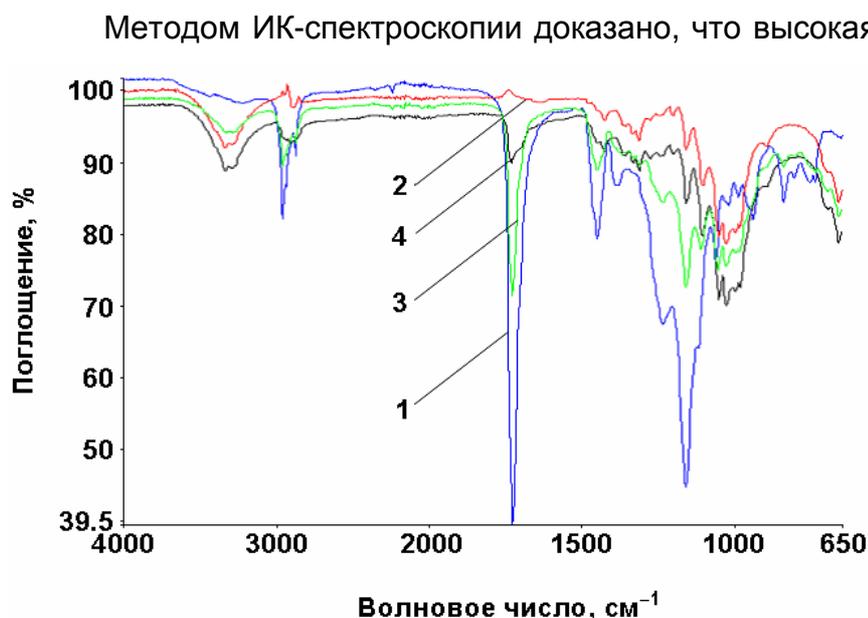


Рисунок 7 – ИК-спектры исследуемых образцов:

1 – пленка латекса МН-10; 2 – исходное целлюлозное волокно; 3 – волокно, обработанное латексом МН-10; 4 – волокно, обработанное латексом МН-10 с последующей 4-х кратной промывкой в циклогексаноне.

Методом ИК-спектроскопии доказано, что высокая прочность закрепления полимерной пленки обусловлена образованием химических связей между карбоксильными группами сополимера латекса МН-10 и гидроксильными группами целлюлозного волокна в условиях высокотемпературной фиксации активного красителя (рисунок 7).

В результате не наблюдается удаления полимерной пленки с волокна при 4-х кратной промывке в циклогексаноне.

Экспериментально доказано снижение количества десорбированного активного красителя в

процессе интенсивной промывки напечатанной ткани, причем это количество тем меньше, чем большая доля латекса МН-10 содержится в комплексной загустке. С практической точки зрения важно, что выявленные эффекты позволяют исключить замыв фона ткани, напечатанной активными красителями и снизить их концентрацию в промывных и сточных водах.

В результате оптимизации режима закрепления активных красителей установлено, что более высокие значения их фиксации обеспечиваются при реализации термофиксационного способа по сравнению с технологией запаривания в атмосфере влажного насыщенного пара.

На основании проведенных исследований предложены рецептуры и режимы печатания хлопчатобумажных тканей активными красителями с использованием комплексной загустки на основе натурального и акрилового загустителей (таблица 7).

Таблица 7 – Рецепт и режим печатания хлопчатобумажной ткани активными красителями по разработанной технологии

Рецепт печатной краски, г/кг	Режим печати
Краситель – 10 Мочевина – 100 Лудигол – 10 Загустка – 520 [Манутекс RS+(МН-10+А-7Ф)]=1:3 (1 : 1) Вода – 360	Печатание Сушка – 60-70 °С Термообработка при 150 °С – 3 минуты Промывка: 1. Холодной водой 2. Теплой водой 3. Мыловка при 90 °С – 2 минуты 4. Тёплой водой 5. Холодной водой Сушка – 60-70 °С

В результате проведенных исследований созданы научно обоснованные композиции на основе карбоксилированных акриловых сополимеров, применение которых в процессах печатания пигментами и активными красителями позволяет повысить качество художественно-колористического оформления текстильных материалов и изделий, улучшить их потребительские свойства, снизить расход и стоимость химических материалов, уменьшить загрязнение сточных вод и воздуха при работе печатных цехов текстильно-отделочных предприятий.

В пятой главе диссертации представлено технико-экономическое обоснование эффективности применения разработанных печатных технологий, дана оценка их экологической адаптации к условиям промышленного производства.

В приложении к диссертации содержатся акты производственных испытаний разработанных технологий, а также диплом, полученный за выполнение научного гранта в соответствии с темой диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований разработаны технологии печатания целлюлозосодержащих текстильных материалов пигментами и активными красителями с применением новых типов загущающих систем на основе карбоксилированных акриловых сополимеров, применение которых позволяет повысить качество узорчатой расцветки, снизить расход и стоимость химических материалов, повысить экологическую безопасность при работе текстильно-отделочных предприятий.

Основные выводы по диссертационной работе:

1. На основании анализа научно-технической информации установлена актуальность совершенствования процессов печатания текстильных материалов пигментами и активными красителями за счет применения дисперсных набухающих загустителей на основе карбоксилированных акриловых сополимеров.

2. Изучены свойства водных дисперсий синтетических латексов с оценкой показателей поверхностного натяжения, размера частиц и агрегативной устойчивости в различных условиях, что позволило сделать заключение о перспективности применения латекса МН-10 в процессе текстильной печати.

3. Исследованы реологические и печатные свойства загусток и печатных красок на основе латекса МН-10 с раскрытием особенностей механизма его загущения в щелочной среде. Определено влияние различных факторов (строение сополимера, концентрация щелочного агента, присутствие электролитов и др.) на показатели

эффективной вязкости, динамической устойчивости и степени тиксотропного восстановления структуры предлагаемых загущающих систем. Подтверждено высокое качество узорчатой расцветки целлюлозосодержащих тканей пигментами при их применении.

4. С использованием полученных данных об адгезионных и физико-механических свойствах пленок латекса МН-10 и влияния на них добавок силиконовых препаратов, снижающих жесткость напечатанной ткани и повышающих прочность окрасок к трению, предложены оптимизированные рецепты и режимы применения мало компонентных бесформальдегидных пигментных композиций (4 компонента) для узорчатой расцветки целлюлозосодержащих тканей.

5. Для печатания хлопчатобумажных тканей активными красителями разработаны композиционные загустители на основе натуральных (соли альгиновой кислоты) и синтетических (акриловые сополимеры) полимеров в оптимальном соотношении. Доказана возможность получения при их применении четких рисунков с высокими показателями интенсивности и прочности окрасок.

6. Показано, что наличие в композиционной загустке акриловых сополимеров (латекс МН-10 и латекс А-7Ф) позволяет повысить прочностные показатели напечатанной ткани и придать ей устойчивый эффект несминаемости (в случае печатания грунтовых рисунков).

7. Методом микрофотографирования доказано образование пленки акрилового сополимера на целлюлозном волокне после печатания ткани предлагаемыми составами. С использованием ИК-спектроскопии показано, что высокая прочность закрепления этой пленки обусловлена образованием химической связи между карбоксильными группами сополимера латекса МН-10 и гидроксильными группами целлюлозного волокна.

8. Установлено, что отмеченная особенность рекомендуемой загущающей композиции позволяет резко снизить десорбцию активных красителей при интенсивной промывке напечатанной ткани и способствует дополнительному повышению прочностных показателей окрасок.

9. Оптимизированы рецептуры и режим печатания текстильных материалов активными красителями с использованием композиционных загусток. Установлена более высокая эффективность термического способа фиксации красителя по сравнению с обработкой в среде влажного насыщенного пара. Определен характер изменения вязкости печатных красок в процессе их продолжительного хранения.

10. Даны рекомендации по использованию разработанных технологий текстильной печати. На основании результатов производственных испытаний доказана возможность повышения качества узорчатой расцветки текстильных материалов и изделий при снижении расхода и стоимости химических материалов и улучшении экологической ситуации при работе печатных цехов текстильно-отделочных предприятий.

Публикации, отражающие основное содержание диссертационной работы:

1. Целмс Р.Н. Изучение свойств загустителей для текстильной печати / Р.Н. Целмс, А.М. Киселев // Материалы всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов "Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности", тез. докл. – СПб: СПГУТД, 2005. – С. 213.

2. Целмс Р.Н. Исследование реологических свойств синтетических загустителей, полученных на основе отечественных акриловых полимеров / Р.Н. Целмс, Е.А. Антонова, В.А. Епишкина, А.М. Киселев // *Материалы всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов "Дни Науки"*, тез. докл. – СПб: СПГУТД, 2006.–С. 237-238.
3. Целмс Р.Н. Свойства самозагущающихся композиций для пигментной печати / Р.Н. Целмс, В.А. Епишкина, А.М. Киселев // *Материалы конференции "Конъюнктура рынка текстиля и пути создания конкурентоспособной продукции"*, тез. докл. – Москва: МГТУ им. Косыгина, 2005, БК-308. – С. 23.
4. Епишкина В.А. Печатание текстильных изделий с ПВХ-пленочным покрытием на основе полимерных композиций / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, В.К. Васильев, А.М. Киселев // *Материалы научной конференции "Актуальные проблемы защиты окружающей среды"*, тез. докл. – Чебоксары: Чувашский гос. университет им. И.Н. Ульянова, 2006. – С. 13.
5. Епишкина В.А. Реологические и печатные свойства синтетических загустителей для пигментной печати / В.А. Епишкина, А.М. Киселев, Р.Н. Целмс, В.К. Васильев // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2006. – №6(294). – С. 70-72.
6. Целмс Р.Н. Использование акриловых сополимеров в текстильной печати пигментными и активными красителями / Р.Н. Целмс, В.А. Епишкина, Е.А. Антонова // *Материалы всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов "Дни Науки"*, тез. докл. – СПб: СПГУТД, 2007. – С. 109.
7. Целмс Р.Н. Оценка эффективности применения акриловых сополимеров для печати текстильных материалов / Р.Н. Целмс, В.А. Епишкина, А.М. Киселев // *Материалы всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов "Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфической отраслях промышленности"*, сборник трудов аспирантов и докторантов СПГУТД, 2007 – вып. 12. – С. 101-107.
8. Целмс Р.Н. Оценка эффективности применения акриловых сополимеров для печати текстильных материалов / Р.Н. Целмс, В.А. Епишкина, А.М. Киселев // *Материалы 59-й межвузовской научно-технической конференции молодых ученых и студентов "Студенты и молодые ученые КГТУ – производству"*, тез. докл. – Кострома: КГТУ, 2007. – С. 186.
9. Епишкина В.А. Использование акриловых сополимеров в процессе печатания активными красителями / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, А.М. Киселев, В.К. Васильев // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2008. – №2. – С. 59-62.
10. Епишкина В.А. Использование акриловых латексов отечественного производства для комплексной заключительной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, В.К. Васильев // *Материалы международной научно-технической конференции "Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности"*, (Прогресс-2008), тез. докл. – Иваново: ИГХТУ, 2008. – С. 131.
11. Епишкина В.А. Малокомпонентные пигментные составы для печатания целлюлозосодержащих текстильных материалов / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, А.М. Киселев, В.К. Васильев // *Материалы международной научно-технической конференции "Текстильная химия – 2008"*, тез. докл. – Иваново: ИГХТУ, 2008. – С. 145-146.
12. Епишкина В.А. Исследование адгезионного взаимодействия акриловых сополимеров с целлюлозосодержащим субстратом / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, А.М. Киселев, Е.С. Цобкалло // *Материалы международной научно-технической конференции "Современные тенденции развития химии технологии полимерных материалов"*, тез. докл. – СПб: СПГУТД, 2008. – С. 8-9.
13. Целмс Р.Н. Экологические технологии отделки текстильных материалов / Р.Н. Целмс, В.А. Епишкина, А.М. Киселев // *Материалы международной научно-технической конференции "Современные тенденции развития химии технологии полимерных материалов"*, тез. докл. – СПб: СПГУТД, 2008. – С. 8.
14. Епишкина В.А. О свойствах и взаимодействии латексных пленок с целлюлозным субстратом в процессе пигментной печати / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, А.М. Киселев, Е.С. Цобкалло // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2009. – №3. – С. 60-63.
15. Епишкина В.А. Использование растворимых акрилатов в процессах печати текстильных материалов активными красителями / В.А. Епишкина, Р.Н. Целмс, В.К. Васильев // *Материалы международной научно-методической конференции "Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей"*, тез. докл. – СПб: СПГУТД, 2009. – С. 27.

Подписано в печать 09.03.2010. Печать офсетная
Усл. печ. л. 0,93. Формат 60x84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ №9

Отпечатано в типографии СПГУТД
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, д.26