

ХЕРСОНСКИЙ ИНДУСТРИАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 677.027.524.11

ЯНОВСКАЯ ОКСАНА ВЛАДИМИРОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЗАГУСТОК НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИИЗОЦИАНАТОМ И
ЖИРНЫМ СПИРТОМ ПРОСТОГО ПОЛИЭФИРА И ИХ
ПРИМЕНЕНИЕ В ПИГМЕНТНЫХ ПЕЧАТНЫХ СОСТАВАХ**

Специальность 05.19.03 – Технология текстильных и
трикотажных материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой
степени кандидата технических наук

Херсон 1996

844.1/5

ЛННБ України ім.В.Стефаника

С. 009



00757116 (R)

Работа выполнена на кафедре химической технологии
волокнистых материалов Херсонского индустриального института

Научный руководитель:

доктор технических наук А.В. Мищенко

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор Г. Ф. Слезко

кандидат химических наук, ст. н. с. С. А. Полищук

Ведущее предприятие - Киевская трикотажная фирма "Роза"

Защита состоится "5" декабря 1996 г. в 11⁰⁰.

на заседании специализированного совета Д 19.01.01

при Херсонском индустриальном институте по адресу:

325008, г. Херсон, Бериславское шоссе, 24

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "5" ноября 1996 г.

Ученый секретарь

специализированного совета Д 19.01.01

доктор химических наук, профессор

В.И. Езиков

Одной из главных задач, стоящих перед текстильной промышленностью, является коренное улучшение качества продукции и обновление ассортимента на основе создания ресурсосберегающих технологий и внедрения новых эффективных текстильно-вспомогательных веществ.

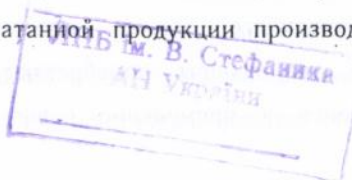
При выполнении задач по обновлению ассортимента и созданию конкурентоспособной текстильной продукции основная роль отводится художественно-колористическому оформлению тканей, в том числе методом печатания. Наиболее эффективным способом печатания тканей в настоящее время является пигментная печать.

Пигментная печать имеет исключительно широкий диапазон возможностей как технологических так и колористических, вследствие чего в мировой практике отмечается как наиболее значительный способ печатания текстильных изделий.

Экономическая эффективность пигментной печати подтверждается такими данными: при обработке 1 млн.м ткани пигментным способом печати экономится 300-400 тыс. кВт электроэнергии, более 10 тыс.м³ воды и 800 т пара.

При этом из технологического процесса выводится более 2,5 т бикарбоната натрия, свыше 2,5 т мочевины, более 5 т кальцинированной соды, 3-4 т гидросульфита и ронгалита и до 4 т различных моющих средств.

Высокие художественно - колористические возможности пигментной печати наряду со сравнительно экологически чистым технологическим процессом и экономической эффективностью обеспечили тот факт, что в настоящее время 55% мировой текстильной напечатанной продукции производится с помощью пигментов.



Однако широкому использованию пигментной печати на отечественных отделочных предприятиях препятствует отсутствие необходимых текстильно-вспомогательных веществ, в том числе загустителей.

Проблема загустителей с необходимым комплексом свойств имеет место и при печатании другими классами красителей и решается главным образом путем использования на отделочных предприятиях Украины загустителей импортного производства.

В 1994 году объем потребления загустителей в Украине составил 1100 тонн, в том числе импортного производства 1 тыс. тонн; в 1995 году отделочные предприятия Украины использовали 700 тонн загустителей импортного производства.

На многих отделочных предприятиях объем потребления импортных загустителей достигает 100%.

Однако потребность в загустителях предприятий Украины в отсутствие валютных средств не может быть удовлетворена только за счет импортных поставок, к тому же ставит отрасль в зависимость от зарубежного поставщика.

В соответствии со сложившейся ситуацией в отрасли в числе основных направлений развития подотраслей легкой промышленности, предусмотренных Государственной программой развития на период до 2000 года, отмечено увеличение объемов переработки местного сырья и снижение объемов использования импортного, а также освоение производства текстильно-вспомогательных веществ. Среди намеченных к созданию и производству в Украине текстильно-вспомогательных веществ указаны также загустители.

С учетом изложенного важное народнохозяйственное значение и особую актуальность приобретают исследования, направленные на поиск и применение нового эффективного

загустителя на основе отечественного сырья, в частности для пигментных печатных составов.

Применение нового эффективного загустителя, обладающего необходимыми реологическими и печатно-техническими свойствами, обеспечит увеличение объема использования на отечественных отделочных предприятиях пигментов, что, соответственно, обусловит улучшение качества продукции, снижение ее себестоимости, уменьшит зависимость отрасли от импорта загустителя.

В последнее время среди перспективных синтетических загустителей появилась новая группа загущающих веществ с диизоцианатной составляющей в полимерной цепи, предназначенная для загущения водных полимерных дисперсий, в частности, загустители Colocral и лапрол ДЗ - полимер на основе простого полиэфира, модифицированного диизоцианатом и жирным спиртом или кислотой.

Данные об исследованиях, направленных на применение лапрола ДЗ в качестве загустителя при текстильной печати, практически отсутствуют. Работами ОНИЛ ХИИ, однако, показано, что новый тип синтетического загустителя с уретановым фрагментом в цепи представляет интерес для пигментных печатных составов с полиуретановым связующим, для которых важна совместимость полимера связующего с полимером загустителя.

В этих работах также показано, что для практического использования в текстильной печати систем лапрол ДЗ - вода аномально-вязкие свойства последних должны быть улучшены.

В настоящей работе основное внимание уделено вопросам повышения аномально вязких свойств указанных систем. Таким образом, актуальность настоящей работы обусловлена с одной

стороны выбором объектов исследования, имеющих большое практическое значение для текстильной отрасли, с другой стороны, важным научным значением вопросов, связанных с свойствами новых типов загущающих веществ, знание которых обеспечивает возможность эффективной оптимизации не только их свойств, но и технологического процесса.

Основные исследования проводились в соответствии с программой министерства образования Украины от 19.07.94 и постановлением №0194 IV 00655 Госкомитета по науке и технике от 22.12.93.

Цель работы. Комплексное исследование уретанового загустителя, синтезированного на основе промышленного лапрола, диизоцианата и жирного спирта в пигментных печатных составах, установление особенностей его поведения и способов повышения аномально-вязких свойств, а также разработка технологии применения в пигментных печатных красках с учетом установленных закономерностей поведения.

Проведены исследования по следующим основным направлениям:

- исследование аномально - вязких свойств системы лапрол ДЗ - вода, и оценка ее вязко - упругих характеристик;
- физическая модификация структуры системы лапрола ДЗ - вода и установление наиболее эффективных способов повышения ее аномально-вязких свойств и сообщения ей предела текучести;
- исследование влияния поверхностно - активных свойств лапрола ДЗ на процесс печатания пигментами и стабильность пигментных печатных составов;
- разработка технологии применения загусток на основе лапрола ДЗ;

- внедрение результатов исследования в отделочное производство.

Объекты и методы исследования. Основные исследования проводились с полимером на основе простого полиэфира - промышленного лапрола, модифицированного диизоцианатом и жирным спиртом. Особенностью исследуемых загусток было то, что они готовились из уретанового загустителя, полученного в различных системах растворителей. Использовалась также товарная форма - лапрол ДЗ (НПП "Макромер").

Задачи, поставленные в настоящей работе решались теоретическими и экспериментальными методами.

Реологические свойства водных растворов, загущенных уретановым загустителем, и печатных красок исследовали на ротационном вискозиметре "Reotest-2" (Германия).

Поверхностно - активные свойства загустителя оценивали путем построения и изучения изотерм поверхностного натяжения систем лапрол ДЗ - вода, изотерм адсорбции лапрола ДЗ, расчета термодинамических характеристик смачивания и адгезионного взаимодействия полимера с поверхностями.

Интенсивность окраски напечатанных тканей оценивали по функции K/S Гуревича - Кубелки - Мунка. Коэффициенты отражения образцов тканей определяли на спектрофотометрах "Spekol-11" и "Texflash" (Германия).

Оценку физико - механических характеристик полимерных пленок проводили в соответствии с ГОСТами.

Результаты экспериментов обработаны в соответствии с методами современной математической статистики с использованием IBM - совместимого персонального компьютера класса PC/AT- 286 и статистической диалоговой системы "Стадия", Версия 4.10.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием поверенных приборов и методов современной математической статистики для обработки экспериментальных данных и подтверждается их хорошим согласованием с практическими результатами.

Научная новизна. Впервые проведено комплексное исследование свойств загустителя на основе простого полиэфира, модифицированного диизоцианатом и жирным спиртом.

Исследована и показана возможность повышения аномально-вязких свойств загусток на основе уретановых загустителей путем замены системы растворителя, физической модификации структуры загустки специальными наполнителями и непосредственно компонентами печатных красок.

На основе установленного эффективного структурирующего действия на уретановые загустки пигментов и солей предложен новый печатный состав и научно обоснованный способ его приготовления.

Практическая ценность работы состоит в том, что производство и внедрение уретанового загустителя способствует увеличению объемов переработки отечественного сырья, расширяет ассортимент загустителей для пигментной печати, способствует снижению объема потребления пищевых загустителей и загущающих препаратов, импортируемых из-за рубежа, исключает использование экологически не приемлемых и пожароопасных эмульсионных загусток.

Лапрол ДЗ как загуститель и разработанный способ приготовления печатных составов на его основе внедрен на Киевской трикотажной фирме "Роза" с экономическим эффектом 240 млн.крб.

Работа внедрена также на АО "Галант/индустри" (г.Киев), где уретановый загуститель заменил загустки на основе уайт - спирита.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы докладывались и обсуждались:

- на научно - практической конференции "Ресурсосберегающие технологии в текстильном производстве", Херсон, 1993 г.;
- на научно - практической конференции "Научные основы современных прогрессивных технологий, Хмельницкий, 1994 г.;
- на IV Всеукраинской научной конференции "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов", Донецк, 1994 г.;
- на научно - практической конференции "Научно - технический прогресс в переходный период развития Украины", Херсон, 1995 г.

Личный вклад автора состоит в постановке и обосновании задачи исследования, в критическом изучении научно-технической, патентной информации и производственного опыта по вопросам использования загущающих веществ при печатании текстильных материалов, теоретическом обосновании возможности структурирования исследуемых систем лапрол ДЗ-вода пигментами и солями, в разработке способа приготовления печатных составов, выполнении экспериментальных исследований в лабораторных и производственных условиях, научном обосновании полученных результатов и внедрении загустителя в производство.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, четырех разделов экспериментальной части, выводов, списка

литературы и приложения. Основная работа диссертации содержит 118 страниц машинописного текста, 12 таблиц, 31 рисунок, 120 наименований библиографических ссылок.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность работы, сформулирована цель и основные направления работы, указаны методы исследования, сформулирована научная новизна и показана практическая ценность работы.

В литературном обзоре дан критический анализ ассортимента загустителей, перспективы его развития, преимущества и недостатки основных загущающих веществ, используемых в текстильной отрасли и, в частности, в пигментной печати. Рассмотрены особенности загустителей для пигментной печати, проблемы пигментной печати, связанные с применением загустителей различных типов.

Проведен критический анализ работ в области изучения реологических свойств загустителей, приведены типы реологических уравнений и основные теории, описывающие аномально-вязкие свойства загусток, их достоинства и недостатки.

На основании критического анализа отечественных и зарубежных работ, посвященных работам синтеза, изучения свойств и применения загустителей, проблемам их использования в пигментной печати, а также с учетом данных о перспективах развития ассортимента загущающих веществ, реальных потребностей промышленности, возможностей отечественной сырьевой базы, сделан вывод о том, что наиболее успешного решения проблемы загустителя для пигментных печатных составов можно достичь при организации на отечественных предприятиях производства уретанового загустителя.

Загуститель может быть получен на базе сырья, производимого в Украине (полиэфир - АО "Краситель", г. Рубежное, диизоцианат - АО "Азот", г. Днепропетровск).

Во введении сформулированы также основные направления исследования свойств уретанового загустителя с учетом его химического строения, физической модификации структуры загусток и разработки на их основе научно обоснованных рекомендаций по применению указанных загустителей для пигментных печатных составов.

В методической части приведены характеристики используемых материалов, описаны основные методы исследования.

Основная работа выполнена с высокомолекулярным соединением, синтезированным на основе простого полиэфира - лапрола 3502-2-100, выпускаемого в промышленном масштабе, 2,4- толуилендиизоцианата и жирного спирта (НПП "Макромер").

Продукт использовался в виде товарной формы, имеющей название лапрол ДЗ, а также в виде твердой основы.

Модификация лапрола переводит его в класс уретановых соединений, в соответствии с чем исследуемый загуститель в работе обозначен как уретановый.

В экспериментальной части приведены и обсуждены результаты исследований.

В приложении представлены акты о внедрении и производственных проверок, а также приведен материал по математической обработке экспериментальных данных.

Глава 1. Исследование аномально - вязких свойств загусток на основе уретанового загустителя лапрола ДЗ

Наиболее существенным признаком пригодности загустителя для печатных красок является аномалия вязкости. Индивидуальность же свойств отдельного загустителя характеризуется величиной вязкости и степенью отклонения от ньютоновского поведения при сдвиговом течении.

В соответствии с этим в настоящем разделе для оценки пригодности уретанового загустителя для текстильной печати произведена оценка степени отклонения систем лапрол ДЗ-вода от ньютоновского течения.

С этой целью с помощью ротационного вискозиметра "Reotest-2" получены реологические кривые загусток в виде зависимостей вязкости от скорости сдвига, ряд из которых приведен рис. 1

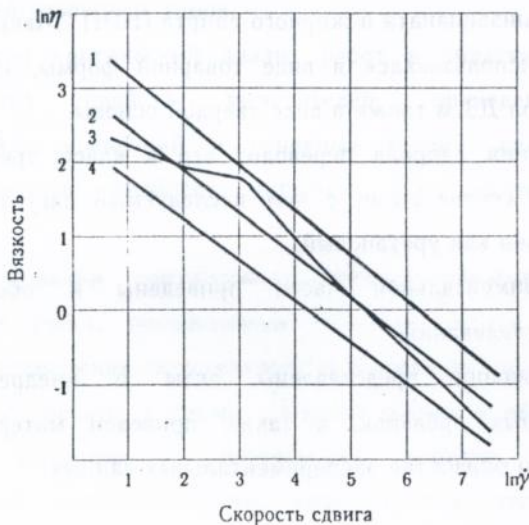
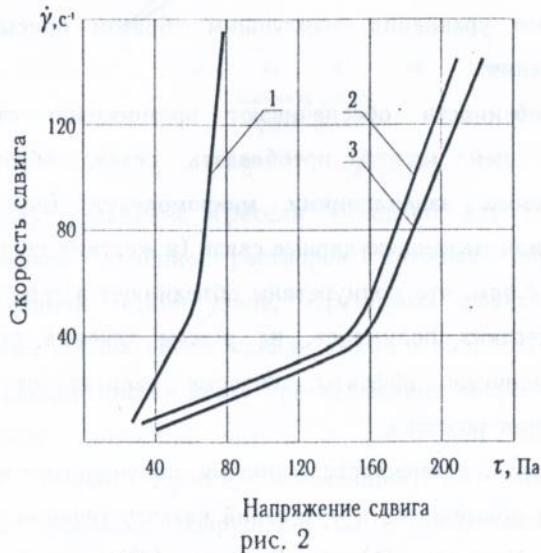


рис. 1

- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1 - лутексаль НД - 70 | 3 - лапрол ДЗ |
| 2 - манутекс RS | 4 - эмульсионная загустка |

При изменении системы растворителей твердой основы загустителя аномально - вязкие свойства системы изменяются и реологическая кривая переходит в структурную ветвь при более низком значении скорости сдвига. Хотя избежать при этом характерного для кривой излома не удастся, можно утверждать, что путем подбора соответствующей системы растворителей для полиуретана аномально - вязкие свойства загустки могут быть значительно повышены.



1 - эмульсионная загустка

2, 3 - раствор лапрола ДЗ - ПГ и ЭГ

На рисунке 2 приведена характеристика течения растворов лапрола ДЗ, из которой следует, что ярко выраженный псевдопластический характер течения растворы приобретают при достижении напряжения сдвига, равного 120 Па, в то время как для эмульсионной загустки - традиционной для пигментных печатных составов - переход в псевдопластическое течение наблюдается при значении $\tau = 40$ Па.

Это означает, что в области значений скорости сдвига до 50 с^{-1} загустка из лапрола ДЗ "работать" не будет, что и наблюдалось при печати ручным способом на Киевском АО "Галант/индустри".

Реологическое поведение загустки может быть объяснено специфичным химическим строением полимера загустителя, которое обуславливает особенности структуры загустки.

Особенности строения загустителя определяют тип реологического уравнения, наилучшим образом описывающего характер течения.

Эти особенности обеспечивают организацию структуры загустки: в ней может преобладать сетка, образованная флуктуирующими зацеплениями макромолекул (для гибких полимеров), или межмолекулярные связи (в жестких полимерах).

В связи с тем, что полиуретаны объединяют в себе свойства гибких и жестких полимеров, на режим течения оказывают влияние различные эффекты, которые зависят от режима деформирования загустки.

Этот вывод подтверждается данными, полученными на основе исследования применимости уравнений вязкого течения загусток, выведенных Кроссом (1) и Грессли (2) к загустке из модифицированного лапрола:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{k'}{\eta_0} \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

$$\frac{1}{\eta} = A + B\dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Система лапрол ДЗ-вода подчиняется уравнению Грессли при невысоких скоростях сдвига, а при высоких значениях для описания реологического поведения загустки более подходящим является уравнение Кросса (рис. 3).

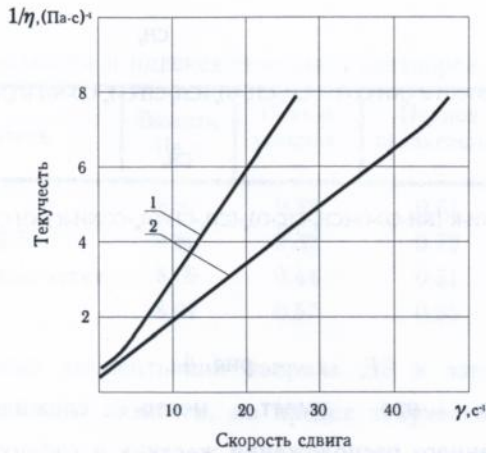


рис. 3

$$1 - m = 2/3$$

$$2 - m = 3/4$$

Поскольку уравнение Грессли выведено для полимерных систем, вязкое течение растворов которых определяется пространственной сеткой узлов, образуемых флуктуирующими зацеплениями гибких цепей, сделан вывод о том, что указанный механизм течения имеет место при невысоких скоростях сдвига. При высоких скоростях сдвига к растворам лапрола ДЗ применима теория Кросса, основанная на динамическом равновесии процессов разрушения и восстановления связей между структурными элементами. Этими элементами в лапроле ДЗ являются уретановые группы, участвующие в образовании водородных связей между макромолекулами полимера и обеспечивающие устойчивость системы к разрушению.

На основании представлений о химическом строении полиуретана, схема которого приведена на рис. 4, и поведения заготовки в различных режимах деформирования предпринята попытка представить структуру заготовки из лапрола ДЗ.

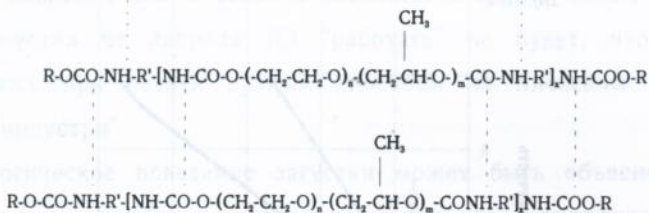


рис. 4

Очевидно, что имеет место сложная картина пространственного расположения жестких и гибких сегментов в цепи, в которой имеет место наличие отдельных прочных пакетов, образованных за счет водородных связей между жесткими участками (рис. 5). Эти пакеты в общем объеме загустки могут структурироваться в единую систему за счет зацеплений гибких цепей. Последние легко разрушаются при невысоком напряжении сдвига, но на уровне отдельного пакета система связана жестко и устойчива до некоторого критического значения напряжения сдвига.

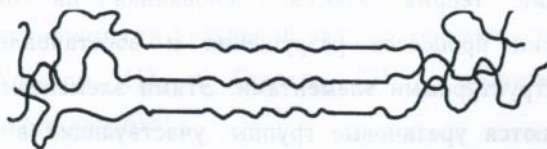


рис. 5

При невысокой скорости сдвига, по - видимому, происходит свободное скольжение макромолекул, связанных в ассоциат, относительно друг друга и загустка в свободном состоянии течет, т.е. характеризуется отсутствием предела текучести.

Расчет индексов течения загусток показал, что этот показатель у загустки из лапрола ДЗ выше (таблица 1).

Таблица 1

Значение вязкости и индекса течения п растворов загустителей

Загуститель	Вязкость, Па.с	Индекс течения, п	Период релаксации, с	Модуль упругости, Па
манутекс RS	8,97	0,39	0,61	19,52
лутексаль НД-70	8,60	0,32	0,72	27,02
эмульсионная загустка	8,08	0,44	0,51	11,52
лапрол ДЗ	8,97	0,57	0,93	8,78

Увеличение концентрации лапрола ДЗ в загустке способствует повышению вязкости, но предел текучести практически отсутствует.

Оценить вторую стадию структурирования, которая заключается в связывании отдельных пакетов макромолекул друг с другом и появление пространственной структуры, позволяет определение модуля упругости загустки, поскольку связывание всех молекул в единую пространственную структуру сопровождается появлением упругих свойств системы.

Как видно из таблицы 1, загустки из лапрола ДЗ характеризуются более низким модулем упругости и более высоким периодом релаксации, по сравнению с традиционными загустителями пигментных печатных составов.

Исследование реологического поведения загусток при нарастающей и убывающей скоростях сдвига показало, что система лапрол ДЗ - вода обладает высокими тиксотропными свойствами.

Таким образом, на основании исследования реологических кривых, расчета и анализа упруго-вязких характеристик оценены аномально-вязкие свойства уретановых загустителей, установлены особенности реологического поведения систем лапрол ДЗ-вода, соответствующие представлениям о строении полиуретанов.

Глава 2. Исследование влияния уретановых загустителей на качество печати

В настоящем разделе приведены данные об исследовании влияния концентрации лапрола ДЗ на вязкость загусток, на основании которых установлена критическая концентрация загустителя $C_{кр}$. Последняя характеристика имеет для пигментных печатных составов исключительно важное значение. Технология печати пигментами не предусматривает промывку ткани после печати, вследствие чего загуститель с поверхности напечатанной ткани не удаляется и при его большой концентрации сообщает ткани жесткий гриф. Показатель, характеризующий гриф напечатанной ткани, при пигментной печати, является одним из основных.

Исследования показали, что лапрол ДЗ характеризуется разным значением $C_{кр}$ в зависимости от соотношения гибких и жестких сегментов в цепи синтезированного полимера, и системы растворителей, использованной для твердой основы. Данное значение находится в пределах 10 - 12%, что в пересчете на сухой остаток составляет 2,0 - 3,0%. Это означает, что уретановый загуститель по этому показателю удовлетворяет требованиям, предъявляемым к загустителям для пигментной печати.

В указанном разделе приведены также данные о влиянии лапрола ДЗ на качество печати пигментами.

В таблице 2 приведены данные, полученные при печати поплина пигментом алым 2СТП.

Влияние загустителей на качество печатания пигментами

Загуститель	Жесткость ткани после печати, Н.см ²	Значение функции К/S	Прочность окраски, баллы		Показатель СП
			к стирке	тре ни ю	
лутексаль НД-70	1040	5,70	5/5	4-5	1,7
лапрол ДЗ	1008	5,82	5/4	4	2,7
манутекс RS	1092	5,63	5/4-5	3	1,9
альгинат натрия	1765	5,09	5/4	3	2,0
метилцеллюлоза	1088	5,69	5/4	3	1,8
эмульсионная загустка	1002	5,80	5/4-3	3-2	1,3

Как следует из таблицы, лапрол ДЗ в сравнении с другими загустителями, в частности, эмульсионной загусткой, обеспечивает более высокую прочность окраски, хорошую интенсивность, и, что очень важно, сохраняет гриф напечатанной ткани. Однако, из-за высокой текучести растворов лапрола ДЗ имеет место высокое значение показателя СП и менее четкий контур рисунка.

В соответствии с полученными результатами в дальнейшем работа была посвящена физической модификации загустки с целью увеличения степени ее структурирования.

Глава 3. Модификация структуры загустки

Задачу по повышению степени структурированности загустки и сообщения ей предела текучести решали двумя путями: введением в загустки специальных наполнителей и непосредственным использованием компонентов печатной краски.

В числе специальных добавок применяли высокомолекулярные соединения (ВМС), в частности, полимеры на основе натриевой соли альгиновой кислоты: альгинат натрия, манутекс RS, файнгуи.

Таблица 3

Влияние специальных наполнителей и пигментов на модуль упругости и индекс течения системы лапрол ДЗ - вода

Наименование добавки и его концентрация в загустке, г/кг	Модуль упругости, Па	Индекс течения, n
без ВМС добавки	8,78	0,57
манутекс RS		
0,15	14,36	0,31
0,30	8,94	0,41
альгинат натрия		
0,30	12,90	
0,60	22,09	0,29
0,90	16,84	0,47
файнгуи		
0,15	13,26	0,41
0,30	10,08	0,47
пигмент голубой		
фталоцианиновый		
1	19,97	0,30
5	21,50	0,27
10	31,30	0,23
диоксид титана		
1	19,96	0,32
5	21,19	0,25
10	32,30	0,20

Из таблицы 3 видно, что в присутствии добавок модуль упругости системы лапрол ДЗ-вода увеличивается и снижается период релаксации.

Анализ реологических кривых растворов лапрола ДЗ, полученных в присутствии небольших добавок частиц ВМС (3-5 г на 1 кг загустки) показал, что в системе лапрол ДЗ - вода аномально-вязкие свойства увеличиваются и система "работает" в области низких значений напряжений сдвига.

Изменение вязких свойств растворов уретанового загустителя и характера реологических кривых обеспечивают также компоненты печатной краски, а именно пигменты, в том числе неорганического происхождения и металлические порошки, а также соли двухвалентных металлов, которые используются в пигментных печатных красках в роли соединений, условно называемых - катализаторами.

При этом структурирующее действие пигментов эффективнее, по сравнению с введением высокомолекулярных соединений, вследствие чего в их присутствии модуль упругости резко возрастает, а на реологических кривых практически исчезает излом, характерный для лапрола ДЗ в отсутствие добавок (рис. 6).

Эффективность структурирующего действия пигментов на уретановый загуститель можно объяснить наличием активных уретановых группировок, содержанием большого количества атомов кислорода в цепи полимера загустителя.

Полученные данные послужили основанием для разработки способа приготовления печатных составов, при котором загуститель вводится в печатную краску непосредственно в товарной форме, что исключает необходимость отдельного приготовления загустки.

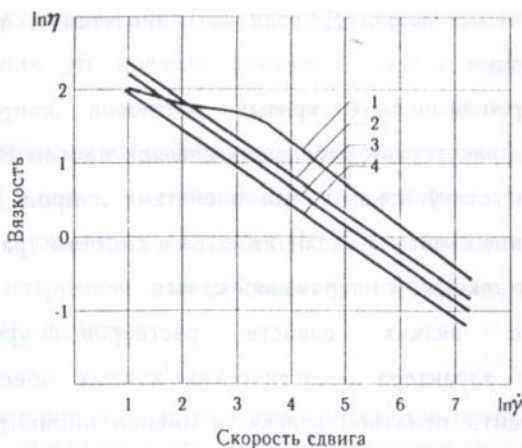


рис. 6

1 - без пигментного наполнителя

2, 3, 4 - соответственно концентрации пигмента 1, 5, 10%

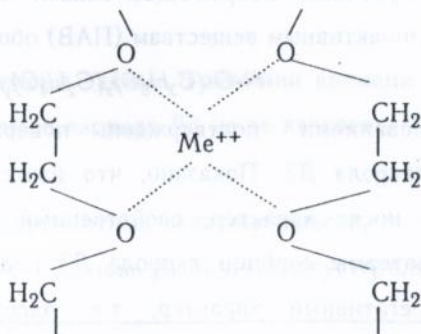
При таком способе приготовления печатной краски имеет место повышение структурированности системы пигментом на уровне всего объема загустки, и улучшение ее аномально-вязких свойств.

Отмечены и другие технологические преимущества этого способа структурирования загустки: исключается пенообразование в процессе ее приготовления, необходимость введения пеногасителей, снижающих прочность окраски.

Предложен также способ модификации систем лапрол ДЗ-вода хлоридами двухвалентных металлов, в частности, меди и цинка. Указанные соли являются активными структурирующими агентами загустки из лапрола ДЗ, повышают ее вязкость с 8,2 Па.с до 10,5 для меди и 14,8 Па.с для цинка, а модуль упругости - до 27 и 31 Па соответственно.

Эти соли заслуживают внимания ввиду того, что могут при этом одновременно выполнять роль кислых катализаторов в исследуемых печатных системах.

Повышение вязкости, очевидно, обуславливается тем, что металл может быть координирован полиэфирной цепью, а именно, атомами кислорода простого полиэфира (лапрола 3502-2-100), как показано на схеме:



Поскольку атомы кислорода могут принадлежать разным макромолекулам происходит структурирование всей системы, т.е. на том уровне, на котором система, по нашим представлениям, слабо структурирована.

Эффективность такой структурной модификации системы проявляется в появлении предела текучести и повышении ее аномально-вязких свойств.

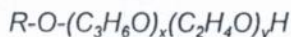
На основании проведенных исследований уточнен состав для печати и предложено заменить в разработанных ранее пигментных печатных составах хлорид аммония на хлорид цинка.

Таким образом, на основе проведенных исследований предложены способы модификации загустки из лапрола ДЗ, осуществляемые без дополнительных затрат несложными технологическими приемами и разработан научно-обоснованный

способ приготовления пигментных печатных красок, обеспечивающий им необходимые печатно-технические свойства.

Глава 4. Исследование влияния поверхностно-активных свойств загустителя на процесс печатания пигментами и стабильность пигментных печатных составов

По химическому строению полимер, на основе которого получен загуститель лапрол ДЗ, близок к полиэтоксилатам - поверхностно-активным веществам (ПАВ) общей формулы:



Исследованиями подтверждены поверхностно - активные свойства лапрола ДЗ. Показано, что изотермы поверхностного натяжения носят характер, свойственный мицеллообразующим ПАВ, а изотермы сорбции лапрола ДЗ полимерными пленками имеют агрегативный характер, т.е. адсорбция лапрола ДЗ поверхностью полимера проходит через максимум.

Подтверждением поверхностно-активных свойств лапрола ДЗ служат также данные о влиянии лапрола ДЗ на процесс пленкообразования из водных растворов дисперсий и физико-механические характеристики полимерных пленок, сформированных в его присутствии.

Показано, что лапрол ДЗ обеспечивает возможность сохранения эластичности полимерной пленки, в то время как в присутствии других загустителей эластичность пленки уменьшается и ухудшается гриф напечатанной ткани.

Установлено, что в присутствии лапрола ДЗ, также, как в присутствии поверхностно - активных веществ или эмульсионной загустки, приготовляемой с использованием ПАВ на основе оксиэтилированного алкилфенола, снижается прочность полимерной пленки связующего, т.е. имеет место адсорбционное

понижение прочности и облегчение деформации полимера под влиянием адсорбции на его поверхности активных молекул загустителя, которое известно под названием эффекта Ребиндера.

Данные о снижении поверхностного натяжения в системах лапрол ДЗ-вода, об агрегативном механизме адсорбции и наличие эффекта Ребиндера позволили использовать лапрол ДЗ в печатных составах не только как загуститель, но и в роли поверхностно-активного вещества для стабилизации печатных красок.

В таблице 4 приведены данные о влиянии времени хранения печатной краски на основе лапрола ДЗ на ее вязкость.

Таблица 4

Вязкость пигментных печатных красок, приготовленных на основе различных загустителей

Загуститель	Изменения вязкости печатной краски (Па.с) в процессе хранения (месяцы)				
	0	1	3	6	12
лапрол ДЗ	8,4	8,5	8,5	8,6	8,6
эмульсионная загустка	8,3	10,2	-	-	-
лутексаль, НД-70	8,5	10,1	13,4	16,6	-

Как видно из таблицы, лапрол ДЗ оказывает стабилизирующее действие на печатную систему.

Расчет гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) по Грифину показал, что ГЛБ составляет 8-15 и свидетельствует о выраженных липофильных свойствах лапрола ДЗ.

ПАВ с указанными свойствами используются для приготовления эмульсионных загусток, они образуют или укрепляют сольватные оболочки вокруг капелек прерывистой

фазы (в данном случае частиц пигмента и полимера связующего), чем объясняется их стабилизирующее действие на печатную краску.

Таким образом, проведенные исследования показали, что уретановый загуститель на основе полиоксипропиленгликоля благодаря ярко выраженным поверхностно - активным свойствам может быть использован в роли защитного коллоида, обеспечивающего стабильность печатным краскам.

Это позволяет отнести исследуемый уретановый загуститель на основе лаурола к комплексным текстильно-вспомогательным веществам, что представляет интерес для изготовления готовых печатных композиций, для которых требуется стабильность при длительном хранении, а также для пенной технологии печатания.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследованы аномально-вязкие свойства загустителей, полученных на основе модифицированных диизоцианатом и жирным спиртом простых полиэфиров с применением различных систем для растворения твердой основы.

Установлено, что особенности реологического поведения загустителя связаны не только с его уретановой природой, но и определяются системой растворителей, применяемых для растворения твердой основы.

2. Рассчитаны упруго-вязкие характеристики системы уретановый загуститель - вода и проведен их сравнительный анализ с типовыми загустителями для пигментной печати, в результате которого отмечено более низкое значение модуля упругости загустки и высокое значение периода релаксации, а также отсутствие предела текучести.

3. Исследована возможность физической модификации структуры загустки и сообщения ей предела текучести с помощью

специальных наполнителей и непосредственно компонентами печатной краски, в том числе пигментными красителями и солями металлов.

Установлено эффективное структурирующее действие на загустку уретанового загустителя пигментных красителей, металлических порошков и ионов двухвалентных металлов, обусловленное особенностями строения загустителя.

Показана эффективность небольших добавок полисахаридов (3-5 г/кг загустки), которые обеспечивают повышение аномально-вязких свойств исследуемой системы и возможность ее использования при пигментной печати.

4. На основе проведенных исследований по физической модификации загусток предложен новый состав пигментных печатных красок, в котором использован новый катализатор, выполняющий одновременно роль структурирующего агента, повышающего аномально - вязкие свойства печатных красок, и модифицированная полисахаридом уретановая загустка.

5. На основе установленного структурирующего действия пигментов и солей, предложен научно - обоснованный способ приготовления печатных составов, при котором загуститель в товарной форме вносится непосредственно в печатный состав, что исключает необходимость отдельного приготовления загустки и печатной краски.

Предложенный способ модификации, осуществляемый в процессе приготовления печатной краски ее компонентами, обеспечивает печатной системе необходимые аномально - вязкие свойства, исключает пенообразование загустки и печатной краски в процессе их приготовления, необходимость в пеногасителях и отстаивании красок.

6. Установлено, что исследуемый загуститель обладает свойствами комплексного текстильно - вспомогательного вещества и может быть использован в печатных составах одновременно в роли защитного коллоида, а также в качестве пенообразователя при пенной технологии печатания.

7. Впервые уретановый загуститель и разработанный способ приготовления пигментных печатных красок на его основе внедрены на предприятиях Украины, а именно, на Киевском АО "РОЗА" с экономическим эффектом 240 млн. крб (1994) и на АО "Галант/индустри"(г.Киев).

На АО "Галант/индустри" получен экологический эффект за счет замены эмульсионной загустки и исключения из производства уайт - спирита.

Основные результаты диссертационной работы опубликованы:

1. Яновская О.В., Мищенко А.В. Использование упронила в качестве загустителя пигментных печатных красок //Сб. "Ресурсосберегающие технологии" / Киев.-1993.
2. Яновская О.В., Мищенко А.В. Исследование лапрола ДЗ в качестве загустителя пигментных печатных составов //Тез.докл. науч.-практ. конф преподавателей и сотрудников /ХИИ.- Херсон.-1993. - 1993.
3. Яновская О.В., Мищенко А.В. Исследование лапрола ДЗ как загустителя пигментных печатных красок //Тез. докл. науч. -практ. конф. з нагоди презентації технологічного університету Поділля "Наукові основи сучасних технологій" /Хмелиницькій. - 1994.
4. Яновская О.В., Мищенко А.В., Сарибекова Д.Г. Разработка безбензиновой печатной композиции //Тез. докл. науч.конф. "Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов" /-Донецк. - 1994.
5. Яновская О.В., Мищенко А.В. Исследование поверхностно-активных свойств лапрола ДЗ //Тез. докл. науч. - практ. конф. "Научно - технический прогресс в переходный период развития Украины" /ХИИ. - Херсон. - 1995

Summary

Janoovskaja O.V. The research of the characteristics of the thickenings based on modified polyether diisocyanate. The usage of this thickenings for pigment printing paints.

Dissertation for Candidate of technical science of the profession 05.19.03 - textile and knitted materials. Kherson industrial institute, Kherson, 1996.

The thesis covers the information about the peculiarities of rheological behavior of the urethane thickening. The thesis also offers the methods of physical modification of the thickenings, which improve quasi-viscous characteristics.

A new pigment printing compound has been worked out. The way of its production provides printing paint with necessary quasi-viscous properties.

Аннотация

Яновская О. В. Исследование свойств загусток на основе модифицированного диизоцианатом и жирным спиртом простого полиэфира и их применение в пигментных печатных составах.

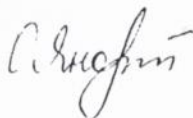
Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.19.03 - Технология текстильных и трикотажных материалов. Херсонский индустриальный институт. Херсон, 1996.

В диссертации приводятся сведения об особенностях реологического поведения загусток из уретанового загустителя и предложены способы физической модификации, улучшающие их аномально - вязкие свойства.

Разработан пигментный печатный состав и научно-обоснованный способ его приготовления, обеспечивающий печатной краске необходимые аномально - вязкие свойства.

КЛЮЧОВІ СЛОВА

Поліуретан, аномалія в'язкості, загусник, пігмент, модифікація, друковий склад



484 192

Ав 36.009
АВ 36.009

Подписано к печати 30.10.96 Формат бумаги 60x84 1/16
Усл. Печ. Л. 1,0 Тираж 100

Херсон, индустриальный ин-т
325008, Херсон, Бериславское шоссе. 24