

УДК 677.027.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПЕРЕВОДНОЙ ПЕЧАТИ ПО ХЛОПЧАТОБУМАЖНЫМ ТКАНЯМ

Т. Н. Зеленкова, О. В. Козлова, В. В. Ширманова, С. Н. Хахин

*ТАТЬЯНА НИКОЛАЕВНА ЗЕЛЕНКОВА – аспирант кафедры Химической технологии волокнистых материалов. Область научных интересов: теория и практика получения колористических эффектов на тканях различной химической природы путем переводной печати; E-mail: [zelenkovatn@mail.ru](mailto:zelenkovatn@mail.ru)*

*ОЛЬГА ВИТАЛЬЕВНА КОЗЛОВА – к.т.н., доцент кафедры химической технологии волокнистых материалов ИГХТУ. Область научных интересов: теория и практика использования отечественных пленкообразующих полимеров в процессах колорирования и заключительной отделки текстильных материалов. E-mail: [ovk-56@mail.ru](mailto:ovk-56@mail.ru)*

*ВИКТОРИЯ ВИТАЛЬЕВНА ШИРМАНОВА – студентка 4 курса Ивановского государственного химико-технологического университета (ИГХТУ). Область научных интересов: изучение проблем колорирования текстильных материалов из синтетических трудноокрашиваемых волокон в присутствии полимерных модификаторов. E-mail: [Shirmanova.viktoriya@mail.ru](mailto:Shirmanova.viktoriya@mail.ru)*

*СЕРГЕЙ НИКОЛАЕВИЧ ХАХИН – генеральный директор ОАО «Ивхимпром», г.Иваново. Область научных интересов: изучение проблем и разработка инновационных экологически безопасных продуктов химической промышленности, в том числе текстильной химии. E-mail: [x001c@mail.ru](mailto:x001c@mail.ru)*

*153000, Иваново, пр. Шереметевский, 7, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), тел. +7 (4932) 329241, факс: +7 (4932) 417995.*

*Проведен сравнительный анализ использования водных дисперсий акриловых полимеров в технологиях пигментного колорирования текстильных материалов. Целью исследований авторов статьи являлось изучение возможности и эффективности использования полимеров-модификаторов акриловой природы отечественного производства в качестве праймеров под переводную термопечать. Осуществлен выбор пленкообразующих препаратов – полимеров отечественного производства с целью выявления наиболее эффективного модификатора для повышения степени переноса дисперсных красителей с переводной бумаги на целлюлозосодержащие текстильные материалы.*

**Ключевые слова:** акриловые полимеры, сублимационные красители, переводная печать, хлопчатобумажные материалы.

## THE APPLICATION OF ACRYLIC POLYMERS IN TRANSFER PRINTING OF COTTON FABRICS

T. N. Zelenkova, O. V. Kozlova, V. V. Shirmanova, S. N. Hahin

*A comparative analysis of the use of acrylic polymers aqueous dispersions in the technologies of pigment coloration of textile materials is carried out. The aim of the authors' research was to study the possibility and efficiency of using the acrylic polymer modifiers of domestic production as primers for transfer thermal printing. In the study for comparison, polymers of urethane nature of foreign manufacturers, widely used in Russian textile industries*

*for finishing textile materials, were used. The selection of film-forming agents – domestic-produced polymers – was carried out to identify the most effective modifier for increasing the degree of transfer of disperse dyes from the transfer paper to cellulose-containing textile materials.*

**Keywords:** acrylic polymers, sublimation dye, sublimation transfer printing, cotton materials.

Неблагоприятная экологическая ситуация, сложившаяся в последнее время в текстильной промышленности, заставляет переходить промышленность, особенно отделочные производства, на более экономически и экологически выгодные технологические режимы, применять технологии, предусматривающие использование малотоксичных, пожаробезопасных веществ, а также энерго-, тепло- и водосберегающих процессов. При отделке текстильных материалов такими технологиями являются различные способы колорирования тканей (крашение, печать), предусматривающие беспромысловые процессы.

В настоящее время одним из распространенных не прямых методов расцвечивания текстильных полотен является сублимационная печать. Основным недостатком сублимационной печати является то, что красители закрепляются только на синтетическом материале. Ткань, например, должна иметь в своем составе не менее 65 % синтетического (преимущественно полиэфирного) волокна. Это связано с тем, что сублимационные красители являются дисперсными красителями и наибольшим сродством они характеризуются к синтетическим волокнам.

Одним из методов химической модификации текстильных материалов, который позволил бы повысить восприимчивость хлопчатобумажных тканей к дисперсным красителям, является обработка её полимерами – модификаторами. Последнее можно реализовать при использовании водно-дисперсионных (со)полимеров акриловой природы.

Технология цифровой и/или переводной печати по целлюлозосодержащим тканям заключается в нанесении сублимационных чернил (красителей) на специально обработанную поверхность текстильного материала.

От подготовки поверхности, и в большей степени от полимерного модификатора, зависит и устойчивость полученных окрасок, и мягкость грифа ткани, и качество цветопередачи. Известна работа зарубежных ученых в области переводной печати по хлопчатобумажным тканям [1], где авторами предлагается предварительная обработка хлопкополиэфирных тканей смолой на основе продукта реакции меламинаформальдегида и полиэтиленгликоля PEG 200, что позволяло полу-

чить прочные с высокой степенью переноса окраски, причем выбор дисперсных красителей осуществлялся с учетом возможности их взаимодействия со смолой. Наличие в структуре дисперсного красителя свободной  $\text{NH}_2$ -группы обеспечивало в итоге устойчивость окрасок к стирке. Недостатками модификаторов-смол являются ухудшение грифа ткани, опасность ее пожелтения при термообработке и экологическая небезопасность ее эксплуатации.

Современные акриловые полимеры решают экологические проблемы и способствуют получению мягкого грифа модифицированной ткани. Авторами [2] показана перспектива использования цифровой печати на хлопчатобумажных тканях при использовании полимеров как акриловой, так и уретановой природы. Однако, химическая природа применяемых для предварительной обработки ткани полимерных препаратов и композиций разработчиками держится в секрете, что приводит к трудностям импортозамещения и удорожанию всей технологии колорирования.

Целью авторов является показать возможность и эффективность использования полимеров-модификаторов акриловой природы отечественного производства в качестве праймеров под переводную сублимационную термопечать. В российской практике для этой цели используют зарубежные полимеры-праймеры и сведения о применении отечественных полимеров в научной литературе отсутствуют.

Ранее авторами [3] было показано, что с целью получения текстильных полотен с прочными пигментными рисунками и мягким грифом к используемым в качестве связующих полимерам предъявлялись особые требования, наиболее важным из которых являлось образование на поверхности текстильного материала прочной, мягкой, эластичной и прозрачной пленки, обладающей высокой устойчивостью к бытовым стиркам, действию света, тепла, окислителей, органических растворителей. Любой из известных полимеров может выполнить эти требования лишь частично, поэтому для обеспечения всех необходимых условий текстильные эмульсии и латексы нового поколения чаще представляют собой сополимеры из мономеров различной природы, большую группу кото-

рых представляют водные дисперсии сополимеров (мет)акриловых мономеров со стиролом [4].

Наибольший интерес для текстильной промышленности представляют первичные дисперсии, получаемые методом эмульсионной полимеризации. Особенно широко распространены пленкообразователями, используемыми в рецептурах при отделке текстиля, являются водные дисперсии акриловых, акрилстирольных сополимеров, а также гомо- и сополимеров винилацетата. В результате эмульсионной полимеризации получают макромолекулы полимера, содержащиеся внутри латексных частиц, равномерно распределенных в водной фазе. Промышленные дисперсии, как правило, имеют достаточно высокое содержание полимеров (40–60 % по массе). Основные свойства полимеров – температура стеклования ( $T_{ст}$ ), минимальная температура пленкообразования (МТП), зависящие от структуры основной и боковых цепей полимерной макромолекулы, определяют в конечном итоге физико-механические свойства получаемых покрытий. Различия в химическом строении и свойствах используемых мономеров, на базе которых синтезируются пленкообразующие полимеры, позволяют получить широкое многообразие получаемых пленок – от мягких до жестких с  $T_{ст}$  от  $-100$  до  $+165$  °С.

Процесс пленкообразования полимерных дисперсий должен протекать при температурах выше МТП, так, как только в таких условиях формируется качественная, способная выдерживать деформационные нагрузки, пленка. Если процесс испарения воды протекает при температурах ниже МТП, то образуется мутная растрескивающаяся или даже осыпающаяся пленка.

Жесткость полиметакрилатов выше, чем соответствующих полиакрилатов, так как дополнительная метильная группа вызывает стерические затруднения при вращении цепи.

Возрастание жесткости вызывает повышение  $T_{ст}$  и твердости и снижение гибкости полиметакрилатов. При увеличении длины цепи макромолекулы повышаются  $T_{ст}$  полимера, увеличивается твердость и относительное удлинение пленок вследствие возрастания степени кристалличности поли(мет)акрилатов.

Длина боковой цепи макромолекулы поли(мет)акрилатов, а также вид заместителей в боковой цепи существенно влияют на деформационно-прочностные свойства и значения  $T_{ст}$  пленок. [5, 6].

В качестве связующих в текстильной промышленности обычно используют продукты, полученные при сополимеризации «мягких» мономеров с низким значением  $T_{ст}$  (бутил- и этилгексилакрилат) с «твердыми» мономерами с высокой  $T_{ст}$  (бу-

тил- и метилметакрилат). Такое сочетание позволяет получать сополимеры с  $T_{ст}$  от 0 до 40 °С.

Получение сополимеров акрилатов со стиролом возможно благодаря способности этих мономеров легко сополимеризоваться с акрилатами и почти одинаковой температуре стеклования гомополимеров. Использование неполярного мономера стирола вместо метилметакрилата приводит к улучшению водо- и щелочестойкости получаемых сополимеров, увеличению сродства к пигменту и повышению блеска покрытий. Однако высокое содержание стирола может быть причиной снижения атмосферостойкости, блеска и появлению некоторого пожелтения покрытия [7, 8].

Таким образом, свойства полимеров, применяемых в текстильной промышленности, зависят от вида и свойств мономеров, входящих в состав сополимера, их соотношений, а также от способа полимеризации.

Важным фактором, определяющим пригодность полимера для модификации текстильного материала, является прочность образующейся на поверхности ткани пленки, которая в свою очередь зависит от строения и свойств пленкообразующих полимеров. Устойчивость её к стиркам зависит от характера и степени образования поперечных связей в полимере. Полимеры с более высокой  $T_{ст}$ , хотя и дают более жесткий гриф, способствуют образованию более прочных к стиркам полимерных покрытий. Причем прочность в большей мере зависит от строения полимера, чем от степени образования поперечных связей.

Обобщенные данные о влиянии строения и свойств акриловых полимеров на прочность полимерного покрытия при модификации тканей можно представить данными таблицы 1 [4].

Из российских разработок текстильных технологий, где отечественные полимеры применялись в области колорирования текстильных материалов, известны исследования Епишкиной В.А., Целмса Р.А. [9-11]. Группой ученых ИГХТУ совместно со специалистами ООО «Сван» (г.Дзержинск) специально разработана серия водных дисперсий акриловых сополимеров для использования в процессах печати [12, 13], крашения [14, 15] и заключительной отделки хлопкосодержащих тканей [16]. Учеными детально изучены свойства имеющихся на российском рынке полимерных связующих, определены основные научные критерии достижения высоких результатов закрепления придаваемых эффектов на текстильных материалах, спрогнозированы свойства и синтезированы новые полимеры для текстильной печати, крашения и заключительной отделки тканей [17-20].

Таблица 1

## Влияние структуры и свойств акриловых полимеров на технические результаты модификации тканей

Факторы	Устойчивость, баллы			
	к стирке	химчистке	старению	стиранию
Твердость полимера	1	2	0	1
Структура полимера	2	3	4	3
Образование поперечных связей	4	4	3	0

\* 0 – не влияет; 1 – незначительно влияет; 2 – слабо влияет; 3 – посредственно влияет; 4 – заметно влияет.

На основании детальных спектрофотометрических, сорбционных, деформационных исследований выявлены основные критерии изменения свойств пленкообразующих полимеров (МТП,  $T_{ст}$ , поверхностное натяжение и др.) путем целенаправленного подбора мономерного состава, инициаторов, эмульгаторов и ПАВ на стадии эмульсионной полимеризации.

Разработаны совместно с ООО «Сван» и прошли серию промышленных испытаний при колорировании и отделке текстиля препараты Ларус-33,20 и 21, Рузины -33 и 14И и др. Такие препараты, как Ларус-33 и Рузин-14И, успешно используются рядом отделочных фабрик Ивановского региона в качестве связующих для пигментной печати и крашения, а также в заключительной отделке при сообщении хлопчатобумажным тканям свойств воздухопроницаемости (ткани тиковой подгруппы), противоусадочной, наполненности, добротности (хлопчатобумажные ткани бязевой группы).

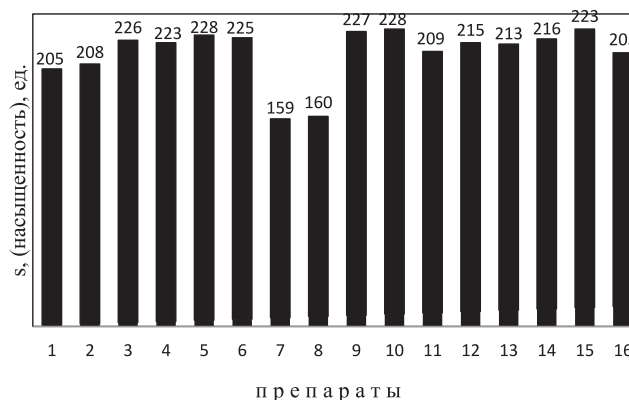
Перечисленные выше примеры использования полимеров отечественного производства в текстильных технологиях и ряд полученных закономерностей по изучению полимеров и технических результатов модификации текстильных материалов с их использованием (будь то колорирование или заключительная отделка), полученных авторами ранее [12-19] явились основой при разработке современных способов переводной печати по целлюлозосодержащим тканям с предварительной модификацией ткани полимерами.

Авторами статьи получены интересные результаты использования акриловых полимеров отечественного производства в процессах переводной печати текстильных материалов.

На основании серии исследований по выбору наиболее доступных по цене, по технологической пригодности, по экологическим характеристикам полимеров, а также учитывая полученные ранее результаты использования отечественных полимеров, разработаны методы нанесения модификаторов, определены оптимальные концентрации, параметры фиксации и др. Для сравнения исполь-

зованы уретановые и полимеры зарубежных производителей, широко применяемые в российских текстильных производствах в процессах печати, крашения и заключительной отделки текстильных материалов.

Обработку тканей с содержанием хлопкового волокна более 80 % проводили методом ракульного нанесения загущенного полимерного состава с последующей сушкой и кратковременной фиксацией модифицированной ткани. Далее следовал процесс перевода дисперсного красителя с бумажной подложки на модифицированную ткань. Результаты печати, оцененные по показателям насыщенности окрасок, приведены на рисунке 1.



**Рис. 1. Насыщенность окраски, полученной при переводной печати с использованием дисперсного алого п/э, с предварительной модификацией хлопчатобумажной ткани полимерами**

1 – Ларус-33, 2 – Рузин-33, 3 – Ларус-21И,  
4 – Лакротен-Э64, 5 – Акванол-11, 6 – Акванол-10,  
7 – Рустан14, 8 – С-612, 9 – KFC, 10 – Mlihanate,  
11 – Гликазин, 12 – Акванол-12, 13 – Нува-НПУ,  
14 – EEE, 15 – AIR, 16 – WEB

Анализ результатов показал следующее:

Полимерный препарат – Ларус 33С (1), который вызвал прочное склеивание напечатанной

бумаги с тканью, и полимеры, которые показали слабый переход красителя на ткань, – Рустан 14 (7) и полиуретан С-612 (8) – оказались технологически непригодными для модификации под переводную печать.

Препараты: Ларус 21И (3), Лакротен Э64 (4), Аквапол-10 (6), Аквапол-11 (5), и зарубежные препараты Репеллан – KFC (9), Mlihanate (10) и Ruso-Guard AIR (15) показали положительные результаты переводной печати и способствовали получению хороших окрасок с высокой интенсивностью. При их применении бумага легко отделяется от ткани после термообработки. Наиболее мягкий гриф получаемой печати получен при использовании Аквапола-10, Репеллана KFC и Mlihanate.

Если сравнивать препараты по стоимости, доступности и экономической целесообразности использования в переводной печати, то наиболее эффективными являются отечественные полимеры Ларус 21И и Лакротен Э64. В настоящее время исследования в этой области продолжаются и направлены на оптимизацию технологических процессов переводной печати.

### Выводы

1. Проведен анализ литературных данных о существующих способах полимерной модификации текстильных материалов и о влиянии строения и свойств полимеров на технические результаты отделки тканей.

2. Показана эффективность применения отечественных пленкообразующих полимеров: Ларуса-21И, Лакротена-Э64, Аквапола-10 и Аквапола-11 в качестве модификаторов поверхности хлопчатобумажной ткани, способствующих получению хороших окрасок с мягким грифом ткани, качественной цветопередачей и высокой степенью переноса красителя. Оценка результатов печати позволила разделить используемые полимеры на пригодные для этого способа печати и непригодные.

### Литература

1. R.B. Chavan and M. Hanif Lange. Textile Research Journal. 1988. 58. p. 51–56.
2. J. Bemskal, J. Szkudlarek. AUTEX Research Journal. 2013. v. 13. №3. p. 67–70.

3. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Кириллова М.Н. Физико-химические основы процессов отделочного производства – М.: Легкая и пищевая промышленность. 1982. с. 280.
4. Глубиш П.А. Применение полимеров акриловой кислоты и ее производных в текстильной и легкой промышленности. – М.: Легкая индустрия. 1975. с. 208.
5. Dolgonosov A.M. Reactive Polymers. 1992. v. 17. p. 95.
6. Antonik L.M., Lopyrev V.A., Tiunov M.P., Dolgushin G.V. Zhurn. priklad. khimii. 2001. v. 73. №11. p. 1759.
7. Охрименко И.С., Верхоланцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. – Л.: Химия. 1978. с. 392.
8. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. переработанное. М.: Химия. 1978. с. 544.
9. Епишкина В.А., Целмс Р.Н., Киселев А.М., Цобкалло Е.С. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2009. №3. с. 60–63.
10. Епишкина В.А., Целмс Р.Н., Киселев А.М., Васильев В.К. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. №2. с. 59–62.
11. Капустина В.В., Епишкина В.А., Целмс Р.Н., Цобкалло Е.С. Изв. Вузов. Технология легкой промышленности. 2013. №2. с. 27–31.
12. Алешина А.А., Козлова О.В., Мельников Б.Н. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. т. 50. №6. с. 3–8.
13. Меленчук Е.В., Козлова О.В., Алешина А.А. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2011. т. 54. №1. с. 13–20.
14. Меленчук Е.В., Захарченко А.С., Козлова О.В. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. т. 238. №7. с. 37–40.
15. Захарченко А.С., Меленчук Е.В., Козлова О.В. Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. №6. с. 41–45.
16. Захарченко А.С. Обоснование и разработка технологической заключительной отделки текстильных материалов с использованием отечественных стиролметакриловых и уретановых полимеров. – дисс. на соиск. степени к.т.н. – 2013.
17. Козлова О.В., Алёшина А.А., Рудыка В.И. Патент РФ №2387748. 2008.
18. Козлова О.В., Меленчук Е.В. Патент РФ 2446240. 2010.
19. Захарченко А.С., Козлова О.В. Патент РФ 2480548. 2013.
20. Козлова О.В., Одинцова О.И., Меленчук Е.В., Федоринов А.С. Российский химический журнал. 2014. т. LVIII. №2. с. 79–82.