

УДК 667.526.3

ПЕЧАТНЫЕ УФ-КРАСКИ НА ОСНОВЕ НАНОПИГМЕНТОВ
PRINTING UV PAINTS ON THE BASIS OF NANOPIGMENTS

А.А. ЗАВОДЧИКОВА, В.В. САФОНОВ, В.Б. ИВАНОВ
A.A. ZAVODCHIKOVA, V.V. SAFONOV, V.B. IVANOV

(Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина,
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН)
(Moscow State Textile University "A.N. Kosygin",
Semenov Institute of Chemical Physics of RAS)
E-mail: ttp@igta.ru

Разработаны УФ-краски для печати по текстильным материалам, включающие наноструктурированные пигменты (нанопигменты), полученные путем нанесения красителей на природные и синтетические наноструктурированные частицы.

UV paints for printing on the textile materials, including nanostructured pigments (nanopigments), received by coating of dyes on natural and synthetic nanostructured particles, have been developed.

Ключевые слова: печать, УФ-краски, нанопигменты, устойчивость окрасок.

Keywords: UV paints, nanopigments, resistance of colorations.

УФ-краски, представляющие собой окрашенные пигментами или красителями олигомер/мономерные композиции, поли-

меризующиеся под действием ультрафиолетового света, используются в настоящее время в различных отраслях промышлен-

ности, но особенно широкое применение они нашли в полиграфии [1], [2]. Важные преимущества таких красок и технологий с их использованием, по сравнению с обычными, обусловлены в первую очередь снижением энергопотребления и практически полным отсутствием сточных вод и выбросов в атмосферу. Это, в свою очередь, приводит к снижению затрат, а также улучшению условий труда и экологичности производства. Учитывая эти качества УФ-красок, их использование в текстильной промышленности также представляется достаточно перспективным. Эффективность УФ-технологий для печати и крашения текстильных материалов доказана в ряде работ [3...7]. Однако для их широкого промышленного использования необходимо обеспечить дополнительные принципиальные преимущества по сравнению с другими современными технологиями, причем как непосредственно в производственном процессе, так и с точки зрения качества готовой продукции. Одно из важных новых направлений в этой области может быть связано с использованием нанотехнологических подходов и продуктов современных нанотехнологий.

Цель данного исследования – изучение возможности повышения эффективности процесса фиксации окраски с помощью ультрафиолетового излучения (УФ-сушки) и улучшение качества материалов, окрашенных с использованием фотополимеризующихся композиций, включающих наноструктурированные пигменты (нанопигменты). В качестве основного объекта выбрана композиция, включающая олигоуретанметакрилат с $M_n = 1400$ на основе олиготетрагидрофурана с концевыми толуилизоцианатными группами, синтезированный в отделе полимеров в ИХФ РАН; сшивающий агент – триакрилат триметилпропана (ОАО НИИ "Ярсинтез", Россия) и фотоинициатор – 2,6-ди-трет-бутилантахион (НИИОПиК, Россия), особенности полимеризации которой в присутствии дисперсных красителей или пигментов детально изучены ранее [7]. В качестве окрашивающих компонентов использованы нанопигменты, получаемые

при нанесении красителей на модифицированные природные или синтетические наноструктурированные частицы [8], [9].

Печатный состав наносили с помощью сетчатого шаблона на хлопчатобумажную ткань и облучали светом лампы ДРТ-400 (расстояние до лампы 20 см).

Устойчивости окрасок полученных текстильных материалов к сухому трению проводили в соответствии с ГОСТом 9733.27–83, дистиллированной воде – ГОСТ 9733.5–83, "поту" по методу №1 – ГОСТ 9733.6–83, стирке по методу №2 – ГОСТ 9733.4–83.

Цветометрические характеристики окрашенных тканей в системе CIELAB-76 определяли с помощью спектроколориметра "ColorFlex".

Термические характеристики ПС пленок изучали на дериватографе TGA Q50 V20.8 при скорости нагрева 20 °/мин, на воздухе.

Спектры пропускания окрашенных пленок зарегистрированы с помощью спектрофотометра MultiСpec-1501.

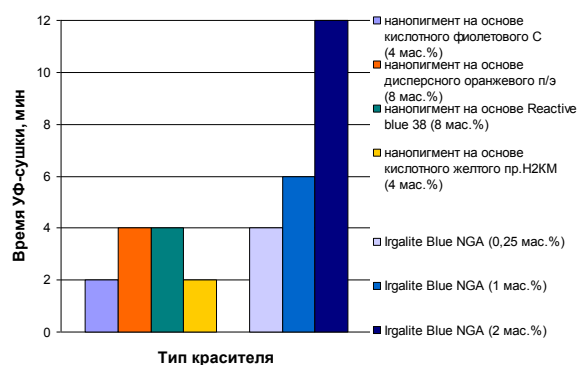


Рис. 1

Облучение окрашенной ткани приводит к полимеризации олигомер/мономерной композиции, что проявляется в потере липкости и приводит к достаточно прочной фиксации окраски. В соответствии с рабочей гипотезой оказалось, для красок на основе нанопигментов время УФ-сушки при сопоставимых содержаниях окрашивающего компонента, как правило, существенно меньше, чем для красок на основе обычных пигментов. Как показано, в частности, на рис. 1, в присутствии нанопиг-

ментов, полученных при нанесении красителей кислотного фиолетового С и дисперсного оранжевого п/э на Cloisite 20А, Reactive blue 38 или кислотного желтого прочного Н2КМ на Cloisite 10А, время УФ-сушки при сопоставимых содержаниях (2 мас.% в расчете на краситель) в 3...6 раз меньше, чем для аналогичного образца, окрашенного с использованием пигмента Irgalite blue NGA (12 мин). При уменьшении содержания последнего до 1 мас.% (в скобках – 0,25 мас.%) время УФ-сушки снижается и составляет 6 (4) мин (рис. 1). Так как определяющим фактором потери липкости является полимеризация верхнего слоя композиции, можно полагать, что эффект торможения полимеризации данным пигментом связан не с экранирующим, а ингибирующим действием, обусловленным увеличением скорости обрыва цепей на поверхности частиц пигмента. Причиной отсутствия выраженного тормозящего действия нанопигментов, в том числе и для нанопигментов, полученных с использованием дисперсных красителей, по-видимому, является протекание полимеризации в межслойном наноразмерном пространстве, где затруднена диффузия радикалов и кислорода, являющегося ингибитором полимеризации.

В этом отношении УФ-краски на основе нанопигментов отличаются не только от полученных с использованием обычных пигментов, но и от УФ-красок, включающих растворяющиеся в олигомер/мономерной композиции дисперсные красители, для которых обнаружено значительное тормозящее действие [7], [9]. Отметим, однако, что включение красителя в состав нанопигмента не приводит автоматически к полному прекращению его

взаимодействия с радикалами. Обнаружено, что ряд красителей, содержащих аминогруппу (дисперсный желто-коричневый 2Ж, прямой синий СВ-КУ, прямой коричневый св 2КХ), расходуется в значительной степени уже на стадии УФ-сушки, что соответствует сделанным ранее выводам о более низкой устойчивости дисперсных красителей с аминогруппой, непосредственно растворенных в аналогичных олигомер/мономерных композициях. Это обстоятельство является принципиальным фактором, ограничивающим выбор красителей при получении нанопигментов.

Особенности влияния включенных в состав нанопигментов красителей на процесс УФ-сушки олигомер/мономерной композиции, рассмотренные выше, свидетельствуют о том, что краски с их использованием нельзя рассматривать как простые смеси без учета взаимодействия компонентов. Это подтверждают и результаты специальных опытов, в которых показано, что УФ-краски даже низкого качества не удастся получить простым диспергированием красителей в олигомер/мономерной композиции без предварительного нанесения на монтмориллонит.

При использовании нанопигментов с достаточно высоким содержанием нанесенных красителей удастся получать окраску темных тонов разного цвета (табл.1). Об этом свидетельствует, в частности, сравнение цветометрических характеристик для образца, окрашенного с использованием нанопигмента на основе дисперсного желтого 63 ($L^*=80,48$; $a^*=-2,47$; $b^*=67,08$) и эталона стандартного тона желтого цвета ($L^*=70,39$; $a^*=4,66$; $b^*=71,49$).

Т а б л и ц а 1

№ п/п	Тип окрашивающего компонента и его количество (%) в печатной краске	Цветометрические характеристики пленок		
		L^*	a^*	b^*
1	Нанопигмент на основе дисперсного желтого 63 (8)	80,48	-2,47	67,08
2	Нанопигмент на основе Direct blue 199 (8)	44,71	-24,52	-14,18
3	Нанопигмент на основе Reactive blue 38 (8)	48,07	-27,52	-4,48
4	Нанопигмент на основе кислотного фиолетового С (4)	47,12	11,38	-20,84
5	Нанопигмент на основе дисперсного синего п/э (8)	47,01	-10,71	-16,27
6	Эталон стандартного тона желтого цвета	70,39	4,66	71,49

Существенно, что при оптимальном выборе нанопигмента и условий обработки цвет окрашенного материала практически не изменяется в процессе фиксации.

Окраски, полученные с использованием УФ-красок на основе нанопигментов, характеризуются высокой устойчивостью к мокрым обработкам (табл. 2). В этом от-

ношении они не уступают УФ-краскам на основе обычных пигментов, но значительно превосходят последние по устойчивости к трению (табл. 2). Важно также, что этот эффект достигается при существенно меньших временах УФ-сушки красок на основе нанопигментов (рис.1).

Таблица 2

№ п/п	Тип окрашивающего компонента и его количество (%) в печатной краске	Физико-химическое воздействие				Время облучения, мин
		трение	дист. вода	пот	стирка	
1	Нанопигмент на основе дисперсного синего п/э (8)	5	5/5	5/5	5/5	2
2	Нанопигмент на основе дисперсного оранжевого п/э (8)	4	5/5	5/5	5/5	2
		5	5/5	5/5	5/5	4
3	Нанопигмент на основе дисперсного алого п/э (8)	4	5/5	5/5	5/5	8
4	Нанопигмент на основе дисперсного желтого 63 (8)	5	5/5	5/5	5/5	2
5	Нанопигмент на основе кислотного фиолетового С (4)	4-5	5/5	5/5	5/5	2
6	Нанопигмент на основе кислотного желтого Н2КМ (4)	4-5	5/5	5/5	5/5	2
7	Нанопигмент на основе Reactive Blue 38 (8)	4-5	5/5	5/5	5/5	4
8	Нанопигмент на основе Direct blue 199 (8)	5	5/5	5/5	5/5	2
9	Пигмент Irgalite Blue NGA (0,25)	3-4	5/5	5/5	5/5	4
10	Пигмент Irgalite Blue NGA (1)	2	5/5	5/5	5/5	6
11	Пигмент Irgalite Blue NGA (2)	2-3	5/5	5/5	5/5	12

Ранее отмечалось, что синтезированные нами пигменты представляют собой окрашенные наночастицы. Об этом свидетельствует, в частности, зависимость цветометрических характеристик и устойчивости окраски от природы полимерной матрицы, в которой диспергированы пигменты [8].

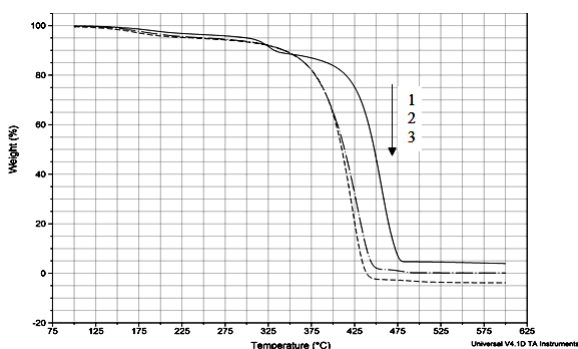


Рис. 2

Решающее доказательство того, что окрашивающий компонент содержится в полимерных композициях именно в форме наночастиц, получено при изучении окрашенных пленок ПС методом ТГА (рис.2).

Видно, что пленка, содержащая нанопигмент, полученный путем нанесения красителя дисперсного синего п/э на модифицированный ПАВ монтмориллонит марки Cloisite 10A (кривая 1), значительно более устойчива по сравнению с аналогичными пленками, содержащими тот же краситель (кривая 3) или пигмент Irgalite Blue NGA (кривая 2): температуры максимальной скорости разложения составляют соответственно 455, 423 и 419°C. Особенностью термической деструкции окрашенных композиций на основе ПС является заметная потеря массы образца уже при относительно низких температурах, в области 150...300°C, обусловленная низкой термической стойкостью красителей. Од-

нако и на этой стадии нанопигмент превосходит по стабильности пигмент Irgalite Blue NGA, а также индивидуально введенный дисперсный краситель (рис.2).

Как уже отмечалось ранее [8], синтезированные нанопигменты занимают промежуточное положение между обычными красителями, распределяющимися на волокнах или в связующем на молекулярном уровне, и обычными пигментами не только по размерам, но и по ряду характерных свойств. В частности, тонкие пленки, полученные из УФ-красок на основе нанопигментов, прозрачны вне области поглощения красителей – кислотного желтого пр. H2KM (кривая 1) и Reactive blue 38 (кривая 2) (рис.3).

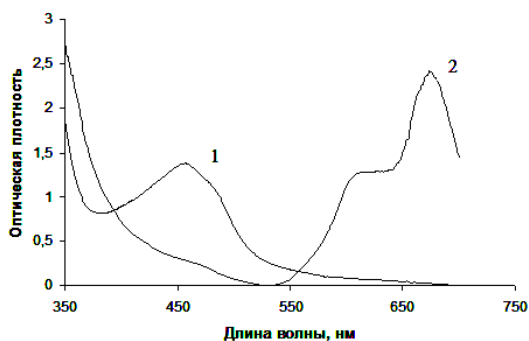


Рис. 3

В то же время аналогичные пленки, содержащие 2% пигмента Irgalite Blue NGA, практически непрозрачны во всей видимой области (оптическая плотность ≥ 3). Эти данные являются решающим аргументом, доказывающим, что и после УФ-сушки частицы синтезированного нами пигмента в окрашенной композиции имеют характерные размеры меньше длины волны света (то есть менее 400 нм).

ВЫВОДЫ

1. Разработаны УФ-краски для печати по текстильным материалам, включающие наноструктурированные окрашенные частицы (нанопигменты), полученные нанесением прямых, кислотных, дисперсных, катионных или активных красителей на

природные и синтетические наноструктурированные частицы.

2. Показано, что использование УФ-красок, содержащих нанопигменты на основе модифицированного катионоактивным ПАВ монтмориллонита, позволяет значительно, в 3...6 раз, уменьшить время облучения (УФ-сушки), необходимого для прочной фиксации окраски, и существенно, на 1...2 балла, повысить устойчивость окраски к трению.

3. Методами спектрофотометрии и термогравиметрического анализа показано, что окрашивающий компонент содержится в получающейся полимерной композиции в виде частиц размерами $\leq 10^2$ нм, то есть представляет собой нанопигмент. Следствием этого является высокая прозрачность вне области поглощения красителя, а также повышенная термическая стойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волхонская Н.С. //Скринпринтинг.ru. 2004. – №4. С. 18...27.
2. Edwards N., Little R. // Polymers Paint Colour Journal. –V. 195. №4487, 2005. P. 35...38.
3. Pat. WO 98/54399 D 06 P 5/20. Process for fixing pigment prints and pigment dyeings with ionizing radiation or UV radiation/ Ciba Speciality Chemicals Holding Inc. 03.12.1998.
4. Пат. 2037171 Россия, 6 G03F 7/004. Фотополимеризующая композиция/ Яклаков М.Г. и др. 09.06.95.
5. Солина Е.В., Иванов В.Б., Сафонов В.В.// Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2006, №1. С. 106...108.
6. Солина Е.В., Сафонов В.В., Селихов В.В., Иванов В.Б. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006, №5. С. 37...41.
7. Solina E.V., Safonov V.V., Ivanov V.B. // Textile Reseach Journal. –V. 81. №1, 2011. P.67...80.
8. Заводчикова А.А., Сафонов В.В., Иванов В.Б. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2010, №3. С. 46...50.
9. Солина Е.В., Сафонов В.В., Ретина Т.С., Иванов В.Б. // Журнал прикладной химии. – 2006, №2. С. 315...321.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов МГТУ им. А.Н.Косыгина. Поступила 04.02.11.