

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КРАХМАЛЬНО-СИНТЕТИЧЕСКОЙ ЗАКРЕПЛЯЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ В ПИГМЕНТНОЙ ПЕЧАТИ

И.М. ЛИПАТОВА, Л.И. МАКАРОВА, Н.В. ЛОСЕВ, А.А. ЮСОВА, А.П. МОРЫГАНОВ

(Институт химии растворов РАН, г.Иваново)

Пигментные красители занимают ведущее место по объему применения в мире (55%) при колорировании текстильных материалов. В настоящее время при печати тканей пигментами широко применяются синтетические закрепляющие композиции (разработки ведущих зарубежных фирм СНТ, BASF – Германия, Klariant – Австрия, BAYER – Англия, 3V Sigma – Италия и др.) [1], где в качестве связующего компонента выступает водная эмульсия синтетических (со)полимеров (полиакрилатов, полибутадиена, полистирола и др.). Однако наиболее часто в качестве связующих используют (со)полимеры акрилового ряда, которые обеспечивают наибольшую прочность печати. В качестве загустителей

пигментные композиции содержат редкосшитые поликислоты (полиакриловую или полиметакриловую), а в качестве сшивающего агента – преимущественно модифицированные мочевино- или меламиноформальдегидные смолы. При необходимости такие композиции могут также содержать различные целевые добавки: пеногасители, эмульгаторы, мягчители, щелочные или кислотные агенты.

Синтетические пигментные композиции дают мягкую и прозрачную пленку на ткани, чем обеспечивают хорошую чистоту цвета и мягкий гриф печатных рисунков, но они дороги, дают низкую прочность печати к сухому трению, а краски на их основе отличаются плохой смываемо-

стью с кирзы и оборудования.

На отечественных текстильных предприятиях известен опыт использования обычных крахмальных загусток для разбавления синтетических пигментных композиций с целью снижения себестоимости печати и уменьшения налипаемости краски на кирзе и оборудовании. Однако при этом, как правило, имеет место снижение яркости печатного рисунка и прочности к мокрым обработкам, а также существенное ухудшение грифа. Это связано с тем, что обычные крахмальные загустки содержат большое количество крахмала (10...12 %), который, как известно, не совместим с синтетическими ингредиентами пигментных композиций. При этом закрепляющие пленки имеют низкую прозрачность и недостаточную эластичность, что обуславливает снижение яркости и ухудшение грифа печатного рисунка.

В ИХР РАН проводятся теоретические и практические исследования, направленные на разработку механохимических технологий приготовления модифицированных гелеобразных материалов из крахмала с использованием роторно-пульсационных аппаратов (РПА). В частности, в настоящее время разрабатывается технология приготовления модифицированного крахмального разбавителя для приготовления смешанных крахмально-синтетических пигментных композиций с повышенной совместимостью компонентов.

Важным фактором, влияющим на качество крахмально-синтетической пигментной композиции, является степень дисперсности модифицированного крахмального разбавителя. Степень дисперсности, то есть размер коллоидных частиц в крахмальном разбавителе, определяется в свою очередь условиями механической обработки в РПА крахмального клейстера в присутствии химического модификатора.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния интенсивности механической обработки в РПА и степени дисперсности модифицированного крахмального разбавителя в составе крахмально-синтетической закрепляющей композиции на качественные характеристики пигмент-

ной печати.

При использовании гелеобразных крахмальных материалов в качестве разбавителей синтетических пигментных композиций следует учитывать, что крахмал не совместим ни с одним из синтетических полимеров. Таким образом, крахмально-синтетическая смесь состоит из четко разграниченных фаз: водно-крахмальной и водно-синтетической. Технологические свойства таких микрогетерогенных материалов зависят как от размера частиц каждой фазы, так и от химического состава пограничного слоя, определяющего величину межфазного натяжения в полимерной смеси.

Синтетические связующие для пигментной печати представляют собой водные эмульсии полимеров и сополимеров, преимущественно акрилового ряда, стабилизированные поверхностно-активными веществами. Размер частиц эмульсии очень мал – от десятых долей до нескольких микрон. Размер частиц нерасщепленного крахмального клейстера, то есть размер набухших крахмальных зерен, составляет 40...80 мкм (для кукурузного крахмала). Размер частиц расщепленного крахмального гидрогеля, то есть размер осколков зерен, зависит от способа и интенсивности обработки и может составлять от нескольких микрон до десятых долей микрона. При термической обработке высокого уровня дисперсности можно добиться только путем длительной варки с расщепителями. При этом процесс сопровождается деструкцией макромолекул крахмала и потерей вязкости.

Предварительная механическая обработка крахмальной суспензии в РПА незначительно влияет на расщепление крахмальных зерен при последующей разварке [2], в то время как обработка в РПА предварительно клейстеризованного крахмала позволяет в зависимости от условий обработки добиться высокого уровня дисперсности крахмальных гидрогелей.

Крахмальный разбавитель готовили следующим образом. В суспензию крахмала с концентрацией 7 мас.% вводили комплексный химический модификатор –

0,06 мас% и производили интенсивное перемешивание в течение 20 мин. После этого смесь нагревали до клейстеризации, вводили 0,02 мас% каустика, 0,06 мас% специально подобранного поверхностно-активного вещества, охлаждали и подвергали механической обработке в РПА.

Состав модификатора подобран таким образом, что при действии высоких тангенциальных напряжений и кавитации, возникающих при обработке в РПА, на поверхности частиц крахмала образуются карбоксилсодержащие комплексы. Присутствие последних повышает химическое сродство между крахмальной и синтетической фазами, что вызывает снижение меж-

фазного натяжения в смеси. Различную степень деградации крахмала в разбавителе получали путем варьирования скорости вращения ротора в РПА от 1500 до 4000 об/мин при механической обработке клейстера; время обработки 10 с.

Далее на основе модифицированных крахмальных разбавителей с различной степенью деградации крахмала готовили пигментные печатные краски с препаратами фирмы СНТ.

Составы синтетической композиции и печатной краски, приготовленной на ее основе с двукратным разбавлением крахмальным разбавителем, приведены в табл.1.

Таблица 1

Состав исходной синтетической композиции, г/кг		Состав печатной краски, г/кг	
Тубифаст VA-50	80	Синтетическая композиция	487
Тубивис DRL-300	30	Модифицированный крахмальный разбавитель	487
Тубификс MF-200	5	Пигмент	20
Тубигат А-60	5	Раствор аммиака 25%-ный	6
Рапидопринт	15		
Вода техническая	865		

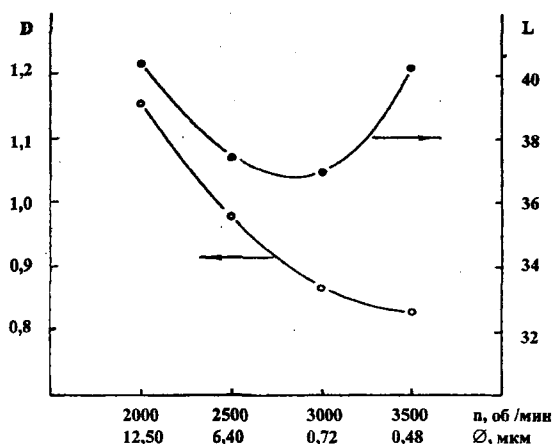


Рис. 1

На рис.1 представлены зависимости показателя светлоты L отпечатков на хлопчатобумажной ткани (пигмент имперон фиолетовый КВ 20 г/кг) и оптической плотности D пленок, отлитых из крахмально-синтетических композиций (1:1), от интенсивности механической обработки в РПА и соответственно усредненного размера коллоидных частиц крахмального разбавителя.

Как видно из рис.1, с увеличением степени деградации крахмала, то есть с уменьшением размера коллоидных частиц разбавителя, оптическая плотность пленок снижается, так как пленки становятся более прозрачными за счет повышения совместимости крахмала с синтетическими компонентами [3]. В то же время интенсивность окраски повышается (L снижается), поскольку более прозрачные пленки в меньшей степени снижают интенсивность цвета, чем более мутные. Однако с уменьшением усредненного размера частиц крахмала до 0,48 мкм получили снижение интенсивности окраски отпечатка. Это связано с тем, что при значительном механическом разрушении крахмала происходит нежелательная потеря вязкости краски, которая излишне проникает в ткань, что при пигментной печати вызывает снижение интенсивности окраски.

Таким образом, можно сделать вывод, что для достижения максимальной интенсивности окраски нужно добиваться некоторой оптимальной степени деградации крахмала при приготовлении разбавителя с

тем, чтобы не допустить излишнего разжижения печатной композиции, но при этом обеспечить достаточную прозрачность отлитой из нее пленки.

Качество печати любыми классами красителей определяется в значительной мере реологическими характеристиками краски. Реологическое поведение пастообразных систем хорошо характеризуется кривыми течения, представляющими собой зависимости $\lg \eta = f(\lg \tau)$, которые снимались с помощью ротационного вискозиметра Реотест-2 в диапазоне скоростей сдвига $1,5 \dots 1312 \text{ с}^{-1}$. При переходе от чисто синтетической пигментной композиции к смешанной крахмально-синтетической существовала опасность нежелательного изменения пластичности печатных красок.

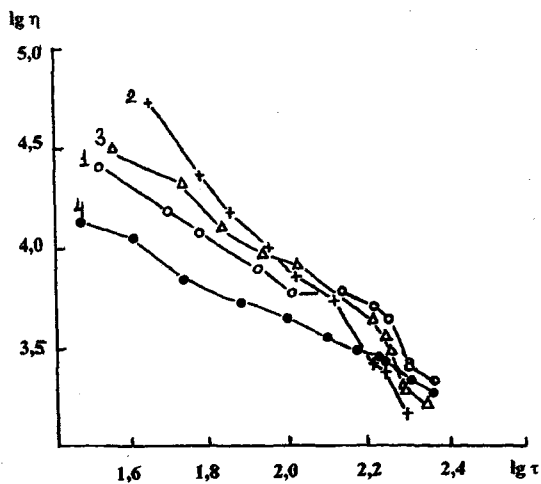


Рис. 2

Кривые течения печатных составов представлены на рис.2: кривые текучести синтетической композиции фирмы СНТ (1) и крахмально-синтетических смесей на ее основе с усредненным диаметром коллоидных частиц крахмального разбавителя (мкм): 2 – 12,50; 3 – 6,40; 4 – 0,48. Реологическое поведение дисперсных систем в значительной степени определяется размером частиц каждой фазы. Как видим из рис.2, с увеличением степени дисперсности, то есть с уменьшением усредненного размера коллоидных частиц крахмального разбавителя, аномалия вязкости (отклонение кривой текучести от горизонтального положения) снижается, то есть композиция становится более пластичной. Чем пластичнее композиция, а следовательно, и краска на ее основе, тем лучше заполняется гравюра и тем качественнее будет печать.

Таким образом, показано, что для обеспечения хороших реологических свойств печатной краски нужно добиваться глубокой деградации крахмальных зерен при приготовлении модифицированного крахмального разбавителя.

Нами исследовано влияние дисперсности модифицированного крахмального разбавителя на ровноту окраски и прочностные показатели печатного рисунка (табл.2 – пигмент имперон фиолетовый КВ 20 г/кг).

Таблица 2

Скорость вращения ротора РПА, об/мин	Усредненный размер частиц крахмала в разбавителе, мкм	Показатель жесткости, %	Прочность к сухому трению, баллы	Прочность к мокрым обработкам: стирка М40, баллы	Относительная смываемость краски с кирзы
2000	12,50	46	4/4	4/3	0,38
2500	6,40	42	4/4	4/4	0,45
3000	0,72	38	4/3	5/5	0,54
3500	0,62	31	3/3	5/5	0,54
Синтетическая композиция без разбавления	—	23	3/3	5/5	1,00

Лабораторные исследования показали, что недостаточно расщепленный крахмальный клейстер без механической обработки вообще не пригоден для разбавления, так как при печати наблюдается "мур" – выраженная неравномерность окра-

ски за счет присутствия грубых включений крахмала. С уменьшением размера коллоидных частиц наблюдалось закономерное увеличение прочности печати к мокрым обработкам.

Повышение прочности к мокрым обра-

боткам с увеличением механической деградации крахмала можно объяснить следующим образом. Известно, что крахмальная пленка обладает способностью набухать в воде, что должно вызывать снижение устойчивости пигментной печати к мокрым обработкам в случае использования крахмального разбавителя. Чтобы избежать этого, в печатную краску при использовании разбавления вводится дополнительное количество сшивающего агента, например, Тубификс MF-200 фирмы СНТ. На стадии термофиксации протекает реакция между сшивающим агентом и крахмалом, а также целлюлозой волокна. При этом чем выше степень дисперсности крахмала, тем выше его реакционная способность и выше скорость диффузии сшивающего агента в пленке печатной краски. Поэтому в этом случае мы наблюдаем более высокие показатели прочности печати к мокрым обработкам.

Иная картина наблюдается при исследовании прочности окраски к сухому трению. Увеличение степени дисперсности крахмала не только не увеличивает прочность печати к сухому трению, но и наоборот при высоких степенях деградации, когда уже наблюдалось излишнее разжижение печатной краски, мы получили некоторое ухудшение прочности к трению. Это связано с тем, что в последнем случае крахмал не задерживается на поверхности ткани, а уходит в глубь ее, не образуя защитной пленки, как в случае менее разрушенного крахмала.

Нами в лабораторных условиях исследовано влияние размера коллоидных частиц модифицированного крахмального разбавителя на смываемость печатной краски с кирзы. В табл. 2 приведены значения относительной смываемости красок, содержащих крахмальный разбавитель различной степени дисперсности.

Относительную смываемость рассчитывали как отношение времени смываемости краски на основе крахмально-синтетической композиции ко времени смывания краски на основе неразбавленной синтетической композиции при одинаковых условиях. За время смывания

принимали время полного удаления шаблонного отпечатка краски с образца кирзы при заданной скорости потока смывающей воды на лабораторном стенде. Было установлено, что краски, приготовленные на основе разбавителя с достаточно грубодисперсным состоянием крахмала, смываются с кирзы легче, чем краски, приготовленные на основе тонкодисперсных разбавителей. Это объясняется тем, что для грубодисперсных систем не обеспечивается достаточно полный контакт краски с поверхностью кирзы, за счет чего облегчается смыв. При более интенсивной обработке крахмального разбавителя в РПА степень смываемости уже не зависит от дисперсности крахмала.

При исследовании влияния степени дисперсности крахмала в составе крахмального разбавителя на жесткость напечатанных образцов (табл.2) установлено, что с увеличением степени дисперсности гриф улучшался. Это связано с тем, что по мере деградации крахмала (повышения степени расщепления, уменьшения размера частиц и накопления водорастворимой фракции) эластичность крахмальных пленок увеличивается. Кроме того, увеличивается совместимость крахмала с другими компонентами смеси и, следовательно, качество образующейся пленки [3].

ВЫВОДЫ

Таким образом, для достижения хороших результатов по всем показателям печати необходимо добиваться некоторой оптимальной степени дисперсности крахмала в модифицированном разбавителе, избегая его излишней деструкции, вызывающей разжижение печатной краски. При механохимическом способе приготовления модифицированного крахмального разбавителя путем обработки клейстера в РПА оптимальный размер коллоидных частиц крахмала достигается при частоте вращения ротора $n=3000$ об/мин, что для использованной в работе конструкции РПА соответствует градиенту скорости $\gamma=5 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Текстильная химия. – 1996, №1(8). Специальный выпуск РСХТК. С. 20...21, 22...25, 27.

2. Ларин О.В., Липатова И.М., Макарова Л.И. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1999, №4. С.69...75.

3. Липатова И.М. и др. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1998, т.41, вып. 4. С.40...44.

Рекомендована заседанием ученого совета. Поступила 25.04.02.
