

ВЛИЯНИЕ БЕСФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ПРОЦЕСС ОТВЕРЖДЕНИЯ АКРИЛОВЫХ ПОЛИМЕРОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КОМПОЗИЦИОННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ СОСТАВАХ

Регулювання властивостей композиційних полімерних матеріалів здійснюють за рахунок утворення тривимірної структури у результаті реакції зшивання функціональних груп полімерів з реакційноздатними групами зшиваючих агентів. Це дозволяє значно поліпшити показники міцності, адгезію до волокнуутворюючого полімера, водостійкість і стійкість до дії розчинників.

Введение. Потребность в полимерных композициях для придания колористических эффектов текстильным материалам при разработке защитных покрытий, тканей медицинского и технического назначения, а также требования к их качественным показателям и экологической безопасности постоянно растут.

При работе над улучшением свойств полимерных систем для отделки текстиля особое внимание уделяется снижению содержания летучих органических соединений, в частности, свободного формальдегида. Актуальность этого направления является следствием действующего в Европе законодательства, требованиями экологических инспекций, а также желанием компаний, производителей текстильной продукции, участвовать в программах по экологической безопасности, улучшению гигиены и охраны труда, маркировки продукции как экологически чистой.

Анализ последних исследований и публикаций. К традиционным сшивающим агентам для гидроксифункциональных полимеров относят карбамидоформальдегидную смолу и блокированные изоцианаты. В этой области создано большое количество сшивающих агентов и технологий сшивания для карбоксифункциональных полимеров: типичными являются поликарбамиды, полиазиридины и полиоксазолины, которые в кислой среде проявляют активность по отношению к карбоксильным группам полимеров с образованием трехмерных пространственных структур.

Меламинформальдегидные смолы обычно применяются для структурирования водных дисперсий полимеров, процесс сшивания является транс-этерификацией гидроксильных групп. Традиционные сшивающие агенты опасны из-за их токсичности, так как они в процессе отверждения и эксплуатации изделий выделяют летучие вещества, такие как формальдегид.

Алифатические поликарбамиды с карбоксильными группами реагируют быстрее, чем ароматические, в результате чего полимерные композиции проявляют нестабильность при хранении. В противоположность этому, системы ароматический поликарбамид/латекс характеризуются высокой стабильностью при хранении, и, кроме того, имеют более низкую токсичность [1].

Наиболее распространенный тип сшивающих агентов, широко использующийся в защитных покрытиях – полиазиридины, принцип действия которых основан на функциональности этиленмина. Реакция сшивания полиазиридинов с карбоксильными функциональными группами полимера регулируется в большей степени наличием протонов (кислотностью), чем температурой. Покрытия, сшитые полиазиридинами, обладают хорошей адгезией, химической стойкостью и долговечностью, однако, к существенным недостаткам этих сшивающих агентов нужно отнести то, что в соответствии с тестом Эймса они являются возможными мутагенами [2].

Как правило, оксазолиновые группы полиоксазолинов присоединяются к полимерной цепи, как боковые группы. Они вступают в реакцию с карбоксильными группами полимеров или ангидридами кислот, приводя к образованию амидно-эфирных связей. Реакция сшивания обычно протекает в кислой среде, при повышенной температуре (80-100⁰С); полученные покрытия долговечны и обладают низкой токсичностью. [3].

Молесом и Поллано созданы другие типы сшивающих агентов, примерами которых являются диальдегиды, хелаты и окислительные технологии сшивания, основанные на этилене [4].

В качестве альтернативных сшивающих агентов для полимерных систем изучались эпоксидсодержащие соединения, особенно фенилглицидиловые. Так как фенилглицидиловые эпоксиды не растворимы или не смешиваются с водой, их предварительно эмульгируют в воде с помощью анионных или неионогенных ПАВ, а затем включают в полимерную систему [5].

С точки зрения реакционной способности, фенилглицидиловые диэпоксиды реагируют активнее с аминными группами, чем с гидроксильными и карбоксильными функциональными соединениями и, как

правило, используются в качестве сшивающих агентов, однако их применение ограничено по причине низкой устойчивости к атмосферным воздействиям, кроме того, для сшивании гидроксид- и карбоксифункциональных групп требуется более высокая температура отверждения (160-200⁰С).

При использовании эпоксидов в качестве сшивающих агентов задействуются как карбоксильные, так и гидроксильные функциональные группы акриловых полимеров, что приводит к образованию эфирных связей. Формирование трехмерной полимерной структуры матрицы ингибирует гидролиз эфирных связей эффективнее в случае применения эпоксидов, чем меламиноформальдегидных смол, в результате исследуемые в работе полимерные системы безопаснее и более устойчивы к внешним факторам [4, 5].

Формулировка цели статьи. Несмотря на большое разнообразие используемых в технологиях сшивающих агентов, разработка эффективных экологических сшивающих систем все же остается актуальной. Следует отметить, что выбор сшивающего агента для одной и той же реакционноспособной системы будет зависеть от технологической операции отделки волокнистого материала, требований к экологической безопасности и качеству, а иногда и стоимости отделки.

Цель работы состоит в исследовании эпоксидов в качестве сшивающих агентов для акриловых полимеров, используемых в отделочном производстве текстильных материалов.

Изложение основного материала. Внешний вид текстильных материалов (жесткость, эластичность, драпируемость), а также качество готового изделия зависит от композиционного полимерного состава и технологии обработки.

Наиболее часто в отделочном производстве используются водные дисперсии акриловых полимеров, благодаря их хорошим адгезионным свойствам, низкой стоимости и доступности.

В качестве объекта исследования в работе использовали водную стирол-акриловую дисперсию Lacrytex 640, обладающую высокой адгезионной и когезионной прочностью. В качестве сшивающих агентов применяли моно-, ди- и триглицидиловые эфиры. Для сравнения эффективности сшивающего действия препаратов использовали модифицированную диметилдигидроксиэтиленмочевину - Appretta ESO.

Эффективность сшивающего действия исследуемых эфиров оценивали по степени отверждения сформированных полимерных пленок, по содержанию нерастворимой фракции при экстрагировании образцов в растворителе. В качестве растворителя использовали ацетон.

Полимерные пленки формировали на стеклянной подложке и высушивали при 80⁰С, после чего экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 часов [6]. После извлечения и высушивания пленок до постоянного веса рассчитывали степень их отверждения по формуле 1:

$$C(\%) = \frac{W_1}{W_0} \cdot 100, \tag{1}$$

где W_0 – начальная масса пленки, г;

W_1 – масса пленки после экстрагирования, г.

Данные, характеризующие степень отверждения полимера Lacrytex 640 при введении различных сшивающих агентов в зависимости от их концентрации, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Степень отверждения полимерной пленки из водной стирол-акриловой дисперсии Lacrytex 640

№ п /	Сшивающий агент	Концентрация сшивающего агента, %					
		2	4	6	8	10	12
		Степень отверждения, %					
1	Лапроксид 301-Б	0	32	40	68	71	72
2	Лапроксид АФ	0	35	42	51	54	57
3	Лапроксид 702	0	0	37	76	84	61
4	Лапроксид ТМП	0	39	48	56	68	69
5	Лапроксид 603	78	86	88	90	95	99
6	Лапроксид 703	79	86	87	90	92	97
7	Appretta ESO	34	41	65	72	78	76

Примечание: индивидуальная пленка полимера Lacrytex 640 растворилась во время обработки растворителем.

Данные табл. 1 показывают, что при добавлении в качестве сшивающих агентов глицидиловых эфиров полимерные пленки в различной степени повышают свою устойчивость к действию ацетона. Для стабилизации полимерной пленки Lacrytex 640 оптимальное количество сшивающих агентов Лапроксидов марок 301-Б, АФ, 702 и ТМП находится в пределах 6-10%, что обеспечивает достаточно высокую степень отверждения 54-84%.

При введении в стирол-акриловый полимер Лапроксидов марок 603 и 703 в незначительных концентрациях (2%), степень отверждения составляет 78-79%, а при повышении концентрации сшивающего агента – до 10-12% и достигает максимального значения 97-99%. Это позволяет сделать вывод, что эпоксидные составляющие могут и должны быть использованы как альтернативные, и в то же время эффективные заменители традиционных малоформальдегидных препаратов (например, Appretta ESO, степень отверждения которой значительно ниже).

Одним из основных недостатков акриловых сополимеров является высокая сорбирующая способность, до 2000г дистиллированной воды на 1г сухого полимера. Поскольку это приводит к снижению прочности пленки, необходимо было исследовать степень набухания сшитой полимерной пленки в воде.

Обработку полимерных пленок в дистиллированной воде проводили в течение 60 мин при 40⁰С. Результаты исследования представлены на рис. 1:

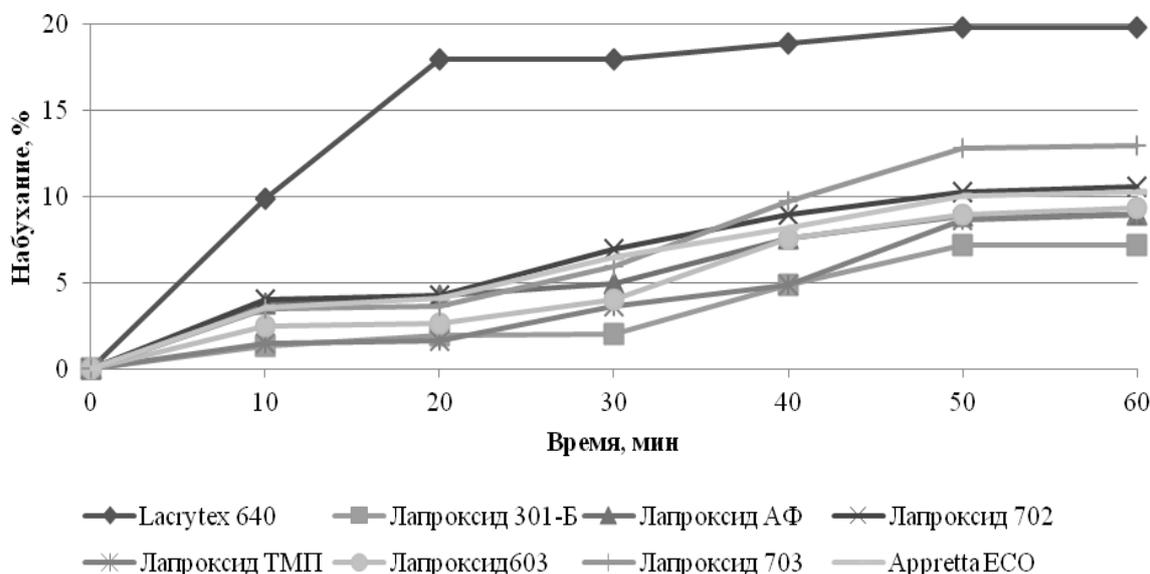


Рис. 1. Степень набухания полимерных пленок в дистиллированной воде

Как видно из рис.1, значение водопоглощения полимерного материала снижается при введении сшивающих агентов в полимерную композицию в результате взаимодействия эпоксидных групп Лапроксидов с карбоксильными и гидроксильными звеньями стирол-акрилового полимера Lacrytex 640, выполняющего роль матрицы, что приводит к увеличению узлов сетки и, как следствие, к уменьшению набухания. По сравнению с Appretta ESO, степень набухания образцов, модифицированных Лапроксидом марки 301-Б, ниже на 5%.

Водорастворимые полимеры в процессе стирки могут набухать в моющих слабощелочных растворах, способствуя тем самым разрыхлению пленки и удалению ее с волокна. В связи с этим следующим этапом оценки качества полимерных композиций было исследование набухания пленок в мыльно-содовом растворе при 60⁰С в течение 60 мин. Показатели степени набухания приведены на рис. 2.

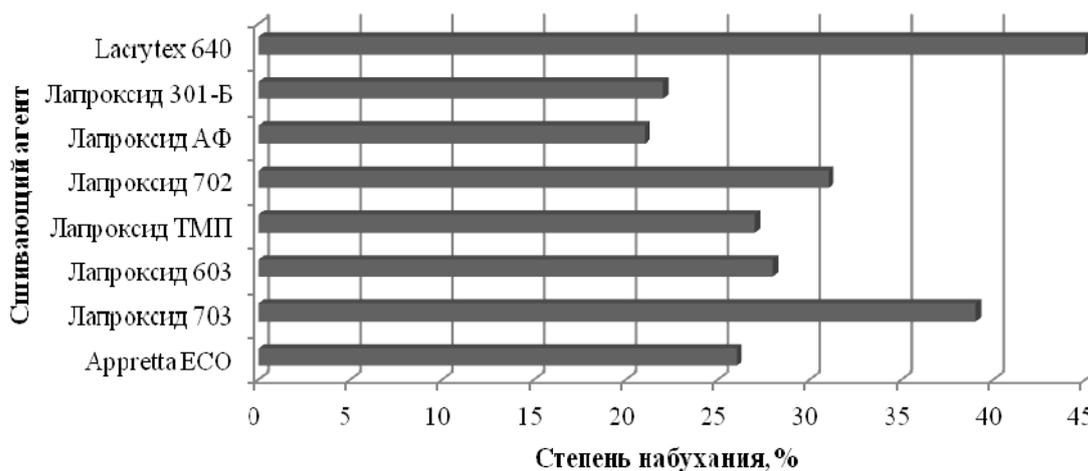


Рис. 2. Равновесная степень набухания полимерных композиций в мыльно-содовом растворе

На приведенной диаграмме (рис. 2) показано, что присутствие эпоксидных сшивающих агентов (Лапроксидов марок 702, ТМП, 603 и 703) способствует снижению степени набухания полимерной композиции в мыльно-содовом растворе на 6-17% по сравнению с пленкой, сформированной из Lacrytex 640, а в случае использования Лапроксидов марок 301-Б и АФ позволяет уменьшить степень набухания почти в 2 раза.

Выводы:

На основании полученных данных установлены оптимальные соотношения стирол-акрилового полимера и сшивающего агента для получения пленки с улучшенными прочностными показателями.

Показана эффективность использования глицидиловых эфиров, в макромолекуле которых имеются активные эпоксидные группы, что и обеспечивает их сшивающее действие, по сравнению с малоформальдегидным препаратом. Установлено, что наиболее высоким сшивающим действием по отношению к стирол-акриловому полимеру Lacrytex 640 обладают Лапроксиды марок 603 и 703.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Brown, Ward Thomas, U.S. Patent № 5936043, Polymers crosslinkable with aliphatic polycarbodiimides, 1995.
2. Michael W. Pinter, Marufur Rahim, EP 1618158 B1, Waterbased high abrasion resistant coating, 2006.
3. Nanomaterials for the Life Science Vol.5: Nanostructured Thin Films and Surfaces, Copyright 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
4. S. Wu, M.D. Soucek, Elsevier Science Ltd., Crosslinking of acrylic latex coatings with cycloaliphatic diepoxide, 1999, p. 2017 – 2028.
5. Глубиш П.А. Применение полимеров акриловых кислот и ее производных в текстильной и легкой промышленности: Монография. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 58 с.
6. Wicks, Z.W., Jr.; Jones, F.N.; Pappas, S.P. Organic Coatings: Science and Technology, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1999. – p.232.

СЛЕПЧУК Инна – аспирантка кафедры химических технологий и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

- специальные виды заключительной отделки текстильных материалов.

КУЛИШ Ирина Николаевна – к.т.н., доцент кафедры химических технологий и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

- проблемы текстильной промышленности.

САРИБЕКОВ Георгий Саввич – д.т.н., заведующий кафедрой химических технологий и биохимического синтеза Херсонского национального технического университета.

Научные интересы:

- проблемы текстильной промышленности.