

На правах рукописи

МИШЕНКО АННА ВЛАДИМИРОВНА



РАЗРАБОТКА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИИ

ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ ДЛЯ ПЕЧАТАНИЯ ПИГМЕНТАМИ

Специальность 05.19.03 - Технология текстильных
материалов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Херсон 1994



00755936 (Z)

Работа выполнена в Херсонском индустриальном институте
(г. Херсон).

Официальные оппоненты:

доктор технических наук

А. М. Киселев

доктор технических наук,
профессор

Э. С. Малкин

доктор технических наук,
профессор

Л. И. Ганзюк

Ведущая организация - Украинский научно-исследовательский
институт текстильной промышленности (УкрНИИТП)

Защита состоится 12 января 1995 года в 12 часов 30 мин
на заседании специализированного Совета Д 19.01.01 при
Херсонском индустриальном институте (325008, г. Херсон,
Бериславское шоссе, 24).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Херсонского
индустриального института.

Автореферат разослан 12 декабря 1994г.

Ученый секретарь специализированного
Совета, доктор технических наук,
профессор

И. И. Вайнер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В работе приведены результаты теоретических, экспериментальных и практических исследований, на основе которых разработана новая технология печатания текстильных материалов пигментами с использованием специфических свойств водных дисперсий полиуретановых иономеров, связанных с наличием ионных групп в полимере;

развиты научные принципы создания пигментных печатных композиций и составов для получения на текстильных материалах различных эффектов по технологии пигментной печати и расширены представления о механизме взаимодействия полимеров в пигментных печатных составах и композиционных полимерных пленках связующего и влияния этого взаимодействия на результаты печатания;

разработаны малокомпонентные, стабильные, не налипающие на оборудование композиции для печатания пигментами и металлическими порошками, позволяющие получать текстильную продукцию мирового уровня качества, а также составы для создания на текстильных материалах различных эффектов: матового, перламутрового, имитации цветной вытравной печати;

обобщен опыт работы при внедрении композиций на основе полиуретановых иономеров в производстве и приведены рекомендации, соблюдение которых обеспечивает выпуск высококачественной текстильной продукции.

Актуальность работы. Одной из важнейших задач, стоящих перед легкой промышленностью на современном этапе, является внедрение в производство ресурсосберегающих и экологически чистых технологий, обеспечивающих выпуск продукции обновленного ассортимента мирового уровня качества.

В текстильной отрасли при решении этих задач первостепенная роль отводится художественно-колористическому оформлению изделий.

В частности, методом печатания. Наиболее эффективным способом расцветивания тканей является пигментная печать, которая характеризуется экономичным расходом воды и электроэнергии, экологически чистой технологией и широким спектром технологических и колористических возможностей.

Сравнительный анализ себестоимости единицы продукции, напечатанной различными классами красителей, показал, что даже в условиях нестабильности рынка и экономической ситуации, затраты на печатание тканей пигментами в 1.5 - 2 раза ниже, чем при печатании кубовыми или активными красителями.

Уникальные колористические возможности пигментной печати, многообразие эффектов, широкий сырьевой состав расцветиваемых изделий, технологические и экономические преимущества пигментной печати обусловили большой мировой объем потребления пигментов: 55 % от общего объема используемых в печати красителей (в ряде стран до 80 - 90 %).

Развитию пигментной печати во многом способствовали научно-технические разработки зарубежных фирм по созданию специальных пигментных печатных безбензиновых композиций.

В Украине и других странах СНГ пигментные композиции не выпускаются. Более того, отсутствует производство и основных составляющих пигментных печатных составов - связующих и загустителей. Это обусловило тот факт, что отделочные предприятия Украины практически не используют способ расцветивания тканей, который во всем мире признан наиболее эффективным. Однако все предпосылки для увеличения объема пигментной печати имеются: развитая химическая промышленность, производство пигментов, сырьевая база, печатное оборудование.

В соответствии с отмеченным, поиск новых связующих и загус-

тителей для пигментной печати и создание на их основе печатных композиций, отличающихся малокомпонентным составом, стабильностью при хранении и обеспечивающих выпуск конкурентноспособной текстильной продукции, весьма актуальны.

Среди перспективных пленкообразователей главная роль отводится сравнительно новому классу соединений - полиуретановым иономерам. Успехи в области синтеза полиуретанов ученых ИХ ВМС АН Украины явились предпосылкой для начала 1985 году в отраслевой научно-исследовательской лаборатории Херсонского индустриального института (ОНИЛ ХИИ) систематических исследований по применению полиуретановых иономеров для отделки тканей, в частности, в качестве связующих в пигментных составах и созданию на основе полиуретанов композиций для печатания пигментами.

Впервые в Украине и странах СНГ в ОНИЛ ХИИ была создана технология печатания пигментами на основе полиуретановых иономеров, которая внедрена на предприятиях Украины, России, Молдовы. Работа выполнялась в соответствии с государственной научно-технической программой "Ресурсосбережение", по постановлению № 12 Госкомитета Украины по вопросам науки и техники от 4 мая 1992 года; научной программой Минлегпрома Молдавии № 178/120 от 15 апреля 1988 года; программами МинВУЗ Украины № 24-35-75/18-41 от 7 апреля 1987 года и от 19.07.94, а также по постановлению Президиума АН Украины от 14.03.88 № 86 (в рамках договора между ХИИ и институтом химии ВМС АН Украины).

Цель работы состояла в разработке, физико-химическом обосновании и внедрении печатных композиций: малокомпонентных, стабильных, исключаящих налипание составов на печатное оборудование. Достигается поставленная цель использованием специфических свойств полиуретановых иономеров, в том числе проявляемых ими при смешении

нии с другими полимерами.

Достижение поставленной цели дает возможность расширить объем пигментной печати - экономически выгодного, экологически чистого и ресурсосберегающего способа расцветивания ткани, освоить выпуск конкурентноспособной текстильной продукции, заменить композиции зарубежных фирм.

Для достижения поставленной цели в работе были решены следующие задачи:

- исследование влияния коллоидно-химических свойств водных дисперсий полиуретановых иономеров различного химического строения, типа, концентрации и расположения ионной группы в макроцепи, а также характера жесткого сегмента полимера на свойства полимерных пленок, пигментных печатных составов и выбор наиболее перспективных для текстильной отрасли иономеров;

- модификация свойств пленок из полиуретановых иономеров методом смешения полимеров и синтеза взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и получение композиционных пленок на основе полиуретанов с необходимым комплексом свойств;

- изучение влияния степени совместимости полимеров печатного состава на свойства полимерной композиционной пленки и качества печатания;

- выбор полимеров для синтеза ВПС и оптимального соотношения компонентов композиционного связующего в печатных составах;

- исследование влияния адсорбционного взаимодействия полиуретановых иономеров с пигментами на эффективность их закрепления на волокнистом субстрате;

- изучение изменения структуры, когезионных и адгезионных свойств полиуретановой пленки, связанных с введением в полимерную композицию загустителей и влияние характера взаимодействия

полимеров загустителя и связующего на прочность окрасок;

- оценка эффективности совмещения полиуретановых иономеров с загустителями уретановой природы и исследование аномально-вязких свойств загущающих веществ на основе полиэтоксилатов, модифицированных изоцианатами;

- использование несовместимости полиуретанов с другими полимерами для создания различных эффектов, получаемых на тканях методом пигментной печати;

- организация производства опытных партий исследуемых полиуретанов;

- проведение производственной проверки разработанных составов и внедрение;

- формулирование практических рекомендаций по применению разработанных композиций в производственных условиях;

- разработка рекомендаций для технической документации на полиуретановые дисперсии и уретановый загуститель, поставляемых в текстильную отрасль.

Научная новизна работы состоит в том, что:

- впервые проведено комплексное исследование свойств водных дисперсий полиуретановых иономеров как связующих пигментных печатных составов, на основании которого установлено, что наличие ионной группы в полимере, сообщает полимерным пленкам связующего и пигментным печатным краскам новые свойства, приобретаемые ими при введении в печатные составы специальных веществ, что позволило создать на основе полиуретановых иономеров малокомпонентные печатные композиции с большим сроком хранения, обеспечивающие эффективное закрепление пигментов на волокнистых субстратах различных типов и легко удаляемые с печатного оборудования в процессе его промывки;

- впервые пигментные печатные краски изучены с позиций обра-

зования ими в процессе печатания наполненных композиционных полимерных материалов, создаваемых методом синтеза взаимопроникающих полимерных сеток, что позволило разработать научно-обоснованный подход к выбору основных компонентов пигментных печатных красок и их соотношения в композициях.

На основе предложенного теоретически обоснованного подхода к выбору компонентов пигментных печатных составов решены крупная научная проблема и важнейшая народно-хозяйственная задача текстильной отрасли: развиты научные основы создания пигментных печатных композиций с комплексом свойств, которые обеспечивают выпуск текстильной продукции мирового уровня качества, что позволяет организовать отечественное производство пигментных печатных композиций.

Новизна проведенной работы подтверждается 6 авторскими свидетельствами СССР, на два из которых выданы патенты России.

В процессе разработки указанной проблемы автором получены следующие основные научные результаты:

- теоретически обоснована возможность использования полиуретановых иономеров для создания на их основе печатных составов, отличающихся отсутствием налипания на печатное оборудование, малокомпонентностью и стабильностью в течение более длительного времени хранения по сравнению с известными составами;

- сформулированы специфические особенности свойств печатных красок, обуславливаемые ионным характером макромолекул уретанового связующего и отличающие разработанные композиции от составов на основе связующих других типов;

- установлена зависимость результатов печатания от химического строения полиуретана, типа жесткого сегмента, природы и концентрации ионной группы, способа ее введения в макромолекулу по-

димера и места положения в цепи, и предложены к производству наиболее приемлемые для печатных составов полиуретановые иономеры с учетом их технологической и экономической целесообразности;

- выявлены причины невысокой устойчивости окрасок, полученных с помощью сульфированного полиуретансемикарбазида, синтезированного на основе 2,4-ТДИ, и предложен эффективный способ повышения устойчивости окраски путем синтеза в присутствии полиуретанового иономера второго полимера на основе предконденсата терморезактивной смолы и создания взаимопроникающих полимерных сеток;

- развиты теоретические принципы выбора полимерных компонентов для печатных красок, предусматривающего создание на текстильном материале композиционной полимерной пленки и теоретически обоснована эффективность применения для получения пленки с улучшенными физико-механическими показателями гликолевого эфира метилломеламина по сравнению с метиловыми эфирами N-оксиметилольных производных меламина и диметиллоэтиленмочевиной;

- выявлены закономерности снижения интенсивности окрасок в процессе печатания пигментами, обусловленные увеличением степени несовместимости полимеров и усилением гетерогенности структуры полимерной пленки при изменении условий формирования пленки;

- предложена новая схема взаимодействия между волокнистым субстратом и адгезивом на основе ВПС, выполняющего роль связующего;

- показано, что большинство пигментов являются активными наполнителями полиуретановой пленки и обладают усиливающим действием, что связано с особенностями химического строения полиуретана, а именно, наличием в его макромолекулах разнообразных типов связей и групп;

- разработан состав для печатания металлическими порошками,

обеспечивающий исключительно высокую устойчивость эффектов печати под "золото" и "серебро";

- произведена оценка эффективности применения уретановых загустителей для печатных составов на основе полиуретановых иономеров и теоретически обоснованы специфические особенности их поведения в процессе печатания;

- разработаны печатные композиции для получения различных эффектов, в которых используются оптические свойства смесей несовместимых полимеров.

Автор защищает:

- установленные закономерности поведения печатных красок на основе полиуретановых иономеров, обусловленные специфическим комплексом свойств полиуретанов;

- новые представления о роли предконденсатов термореактивных смол в пигментных печатных составах, основанные на образовании в присутствии полимера связующего второго полимера сетчатой структуры и синтезе взаимопроникающих полимерных сеток, обладающих комплексом свойств композиционных полимерных материалов и повышенной адгезионной прочностью;

- новый подход к разработке пигментных печатных составов для создания на текстильных материалах различных эффектов методом пигментной печати;

- выявленные особенности реологического поведения уретановых загустителей на основе полиэтоксилатов;

- конкретные композиции для печатания пигментами и создания эффектов на текстильных материалах.

Практическая значимость и реализация результатов работы в промышленности. Основные результаты работы внедрены в производство. Технология печатания пигментами и металлическими порошками на

основе полиуретановых иономеров апробирована на 12 и внедрена на 5 текстильных предприятиях Украины, России, Молдовы, в том числе ситцепечатных и трикотажных производствах.

Разработанные составы позволили исключить технологию, основанную на применении взрыво- и пожароопасной эмульсионной загустки; нецелевое использование химических материалов, с помощью которых предприятия восполняют отсутствие специальных связующих и загустителей, и которые не обеспечивают выпуск продукции высокого качества; заменить импортные композиции, поставляемые зарубежными фирмами, в частности Ламберти (Италия), БАСФ, Байер, Бемэ (Германия) и других, расширить ассортимент изделий, расцветываемых пигментами, поскольку разработанные составы обеспечивают выпуск продукции с мягким грифом и с маркировкой "особо прочное крашение", в том числе и при печатании металлическими порошками.

Возможность получения с помощью разработанных составов окрасок, оцениваемых как "особо прочное крашение", позволила на Тираспольском производственном хлопчатобумажном объединении (ТПХБО) часть ассортимента, расцветываемого кубовыми красителями, печатать пигментами, при этом расходы на обработку ткани уменьшились в 2,3 раза за счет снижения затрат на энергоресурсы, химматериалы и красители.

Экономический эффект от внедрения разработанной технологии печатания пигментами составил 12,05 руб. на каждые 1000 м ткани (данные ТПХБО в ценах 1989 г.), а годовой экономический эффект по предприятию 120 тыс. рублей.

На АО "Красная заря" (г. Москва) разработанные на основе полиуретановых иономеров композиции внедрены для расцветывания изделий, содержащих полиакрилонитрильное волокно, фиксация на котором пигментов с помощью связующих других типов затруднена.

Киевское акционерное предприятие "Галант/индустри" разработанную композицию использовало для замены бензиновой технологии печатания пигментами, что способствовало исключению нецелевого использования топливного материала, обеспечению безопасных условий труда и технологического процесса. Высокая прочность окрасок при печатании разработанными составами позволила предприятию широко использовать алые марки отечественных пигментов, отличающихся невысокой устойчивостью окрасок, что способствовало улучшению художественно-колористического оформления тканей.

Непосредственно для внедрения разработанных составов на промышленных предприятиях организован выпуск опытных партий водных дисперсий полиуретановых иономеров анионного характера и уретанового загустителя с необходимой в текстильной отрасли номенклатурой показателей продукции.

Положительный результат работы ряда предприятий с разработанными композициями, позволяющими использовать отечественные пигменты, служит основанием для организации широкого промышленного производства исследуемых полиуретановых иономеров и загустителей для текстильной отрасли.

Личный вклад автора является основным на всех этапах работы и заключается в выполнении теоретических и экспериментальных исследований, включая разработку теоретических положений, методики экспериментальных исследований, расчеты, анализ и оформление результатов работы в виде изобретений, публикаций, научных докладов. Частично экспериментальные исследования, промышленные испытания результатов выполнены совместно с аспирантами, сотрудниками ОНИЛХИИ, НИИ и работниками текстильных предприятий.

Внедрение в производство разработанных композиций осуществлялось автором лично.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы представлены и получили положительную оценку на межреспубликанской научной конференции "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" (Казань, 1988), Всесоюзной научно-технической конференции молодых исследователей по проблемам текстильной и легкой промышленности (Москва, 1990), Всесоюзной научно-технической конференции "Новое в технике и технологии текстильного производства" (Прогресс-90) (Иваново, 1990), научно-практической конференции "Разработка и исследование ресурсосберегающих технологий в текстильном производстве" (Киев, 1992) симпозиуме "Качество и экология" (Киев, 1992), областных научных конференциях и конференциях Херсонского индустриального института, научных семинарах ОНИЛ ХИИ, заседаниях научно-технических советов ХИИ и ряда промышленных предприятий.

В полном объеме содержание работы докладывалось на межкафедральных научных семинарах Херсонского индустриального института и Хмельницкого технологического университета "Поділля", в Украинском научно-исследовательском институте текстильной промышленности.

Объекты и методы исследований. Объектами исследований служили полиуретаны различной ионной природы и неионные в виде водных дисперсий, синтезированные в НПО "Полимер-синтез" и ИХ ВМС АН Украины, загустители, в том числе новые загущающие вещества на основе полиэтоксилатов, модифицированных изоцианатами и жирными спиртами (МП "Макромер"), ткани и трикотажные изделия из целлюлозных, вискозных, ацетилцеллюлозных, полиэфирных, полиамидных и полиакрилонитрильных волокон, а также их смесей; пигменты, кубовые красители и текстильно-вспомогательные вещества.

В работе использованы следующие методы исследования: рота-

ционной вискозиметрии, спектрофотометрический, в том числе ИК- и Уф-спектрофотометрия, микроскопия, методы анализа, основанные на теории высокоэластичности полимеров, явлениях сорбции и диффузии, метод аддитивности, специально разработанные методики оценки степени дефектности структуры полимерной пленки, стандартные методики и метрологически поверенные приборы и установки, ЭВМ, промышленное оборудование.

Достоверность полученных данных подтверждена применением математических методов анализа данных эксперимента, получением повторяющихся данных по независимым методикам исследований, систематической проверкой теоретических выводов в процессе печатания на действующем оборудовании в промышленных условиях, результатами внедрения.

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 35 печатных работах, в том числе 6 авторских свидетельствах на изобретения, по двум из которых получены патенты России.

Структура диссертации и ее объем. Диссертация состоит из введения, 5 глав, методической части, основных выводов, списка литературных источников и приложения. Содержит 250 стр. машинописного текста, 78 рис., 56 таблиц. Общий объем диссертации составляет 386 стр. Список литературы включает 376 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и важность темы диссертационной работы. Представлен анализ экономической эффективности пигментной печати, мировая ситуация по потреблению пигментов в печатании и научно-технический уровень технологии пигментной пе-

чати. Изложены проблемы, препятствующие реализации пигментной печати на отечественных предприятиях. Сформулированы цель и задачи исследования. Приведены характеристики научной новизны, практической значимости и промышленной реализации результатов работы.

В первой главе приведены особенности компонентного состава пигментных печатных красок, связанные со специфичным механизмом фиксации пигментов на текстильных материалах, необходимостью сохранения мягкого грифа напечатанной ткани, обеспечением стабильности печатных составов, предотвращения их высыхания и исключения налипания связующего на печатное оборудование.

Дан критический анализ мирового ассортимента связующих и готовых пигментных печатных безбензиновых композиций, выпускаемых зарубежными фирмами.

Печатные композиции представлены как сложные полимерные системы, в которых многокомпонентность обуславливает фактор конкурентности, что при селективности адсорбционного взаимодействия полимера связующего с поверхностями приводит к снижению адгезионной прочности и устойчивости окрасок. Попытки увеличить адгезию полимера с текстильным материалом за счет повышения его реакционной способности приводят к другим проблемам: сокращению сроков хранения печатных составов и налипанию связующего на печатное оборудование.

Анализ свойств перспективного по мнению зарубежных исследователей класса пленкообразующих полимеров - полиуретанов, в частности, полиуретановых иономеров, позволил предположить, что на основе этого класса соединений может быть решен ряд проблем, сопровождающих применение пигментных печатных композиций.

В работе исследованы полиуретаны, синтезированные в присутствии ПАВ и самодиспергирующиеся полимеры с анионными и катионными

ми центрами в цепи.

Полимеры отличались также типом жесткого сегмента (2,4-ТДИ, 4,4'-МДИ), расположением ионной группы в макромолекуле (в удлинителе и жестком сегменте), типом анионного центра ($-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$), их концентрацией, характером удлинителя цепи.

Изучение влияния химического строения полиуретановых иономеров на свойства пленок и на качество печатания, позволило установить следующее:

- дисперсии самодиспергирующихся полиуретанов обеспечивают получение более прочных окрасок, что объясняется отсутствием ПАВ, препятствующих коалесценции частиц полимера при формировании пленки, появлением электростатической составляющей межмолекулярного взаимодействия, которая одновременно способствует увеличению числа водородных связей между макромолекулами полимера за счет смещения цепей под влиянием ионного центра;

- в группе ионных самодиспергирующихся дисперсий полимеры с катионными центрами образуют окраски, обладающие большей прочностью и яркостью, однако повышенная способность к коагуляции частиц катионной дисперсии делает ее пригодной лишь для специальных способов расцветывания тканей (например, аэрографных);

- все исследуемые дисперсии анионного характера при использовании в роли связующих обеспечили сравнительно высокую прочность окрасок к трению и недостаточную устойчивость к мокрым обработкам;

- прочность окраски к мокрым обработкам определяется типом жесткого сегмента, в соответствии с чем в качестве связующих пигментных печатных красок более эффективными оказались полимеры на основе 4,4'-МДИ;

- поскольку устойчивость окраски к мокрым обработкам зависит

от взаимодействия между жесткими сегментами макромолекул полимера, в роли связующих предпочтительнее использовать полимеры с водорастворимой группой в удлинителе цепи, так как присутствие ее в жестком фрагменте в процессе сольватации ионных центров ослабляет межмолекулярное взаимодействие в полимере, результатом чего является снижение устойчивости окрасок.

Установленные закономерности позволили объяснить, почему сульфированные полиэфируретаны при высокой когезии и адгезии обеспечивают низкие показатели устойчивости окрасок. Низкие показатели качества печатания объясняются также неустойчивостью полиуретанов на основе ТДИ к гидролизу.

Однако, с учетом экономической целесообразности, а именно, более простой схемы синтеза иономера и менее дефицитного сырья, к производству были предложены два иономера - сульфированный полиуретансемикарбазид (пулан) и полиэфируретан с карбоксильной группой в удлинителе цепи (латуран) (таблица 1).

Исследование влияния специфичных свойств полиуретановых иономеров на свойства печатных составов позволили установить также ряд особенностей печатных красок, главные из которых состоят в отсутствии налипания печатных составов на печатное оборудование и легком удалении при промывке и высокой стабильности печатных красок при хранении.

Оба свойства обеспечиваются наличием ионных групп в полимере связующего. Ионные центры препятствуют быстрому высыханию красок и обеспечивают формирование пленок через стадии промежуточных гелей, способных к редиспергированию, что позволило решить в настоящей работе проблему налипания связующих при печати пигментами и высыхания красок без введения в них специальных веществ.

Перечисленные выше особенности красок на основе

полиуретановых иономеров послужили предпосылкой для создания на их основе малокомпонентных и стабильных печатных составов за счет исключения специальных диспергаторов, стабилизаторов, гидротропных веществ, препятствующих высыханию красок, эмульгаторов для облегчения удаления печатных составов, а также смягчителей, поскольку отпечатки обладают мягким грифом.

Таблица 1

Характеристика полимеров

Тип полимера	Условное обозначение	Ионная группа	Нейтрализующий агент	Положение ионной группы	Полиэфир	диизоцианат	удли- тель цепи
1. Полиэфир-уретансемикарбазид	АПД-5	$-\text{SO}_3^-$	триэтил-амин	в жестком фрагменте	лапрол 2,4 - 1052	-ТДИ	гидразин
2. Полиэфируретан	АПД-6	$-\text{COO}^-$	триэтил-амин	в удли- теле цепи	лапрол 4,4' - 1052	-МДИ	н/п

Во второй главе приведены результаты исследования возможности повышения устойчивости окрасок путем модификации полиуретановых пленок методом синтеза взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) и создания на поверхности расщепляемого текстильного материала полимерной пленки композиционного типа, прочно фиксирующей пигмент.

Выбор метода осуществлен на основе коллоидно-химического подхода к повышению адгезионной прочности, в соответствии с которым для повышения адгезии увеличивают плотность энергии когезии

граничного слоя. При увеличении плотности полимерного материала повышается также его устойчивость к гидролизу.

На примере предконденсатов термореактивных смол (ПТРС), способных как к реакции "сшивки" так и смолообразованию, изучено влияние второго полимера, синтезируемого в присутствии связывающего, на физико-механические свойства пленок и устойчивость окрасок.

Установлено, что при преимущественном протекании реакции смолообразования при определенном соотношении полиуретан:ПТРС могут быть получены окраски с маркировкой "особо прочное крашение".

Механизм упрочнения окрасок в присутствии гликолевого эфира метилолмеламина представляется следующим образом. На поверхности текстильного материала в присутствии полиуретана синтезируется второй полимер сетчатой структуры (смолообразование установлено ИК-спектроскопическим и микроскопическим методами), в результате чего образуются две полимерные, тесно переплетенные между собой сетки. Образовавшийся полимер-полимерный материал обладает повышенной прочностью, нерастворимостью, плотностью и повышенной адгезионной прочностью. Приобретенные свойства полимерного материала обеспечивают эффективное закрепление пигмента на поверхности текстильного материала.

Диметилполмочевина конденсируется с образованием полимера линейной структуры, в соответствии с чем можно предположить синтез лишь полу-ВПС, обладающей более низкими показателями перечисленных выше свойств по сравнению с ВПС.

Микроскопические исследования показали, что взаимодействие между полиуретаном и полимером на основе этиленгликолевого эфира метилолмеламина осуществляется на уровне переходного слоя, образование которого обусловлено низким межфазным натяжением в сис-

теме, способствующим эмульгированию полимеров на границе раздела фаз и устойчивости образовавшейся системы.

При увеличении межфазного натяжения (система полиуретан:смола на основе метилметилолмеламина) степень несовместимости полимеров увеличивается, в соответствии с чем при использовании в печатных составах метилметилолмеламина получены окраски менее прочные и с пониженной интенсивностью.

Снижение интенсивности обусловливается повышением мутности пленок, являющейся следствием усиления степени несовместимости полимеров и фазовой неоднородности полимерной системы, которая сопровождается рассеянием света.

Установлено, что усиление фазовой неоднородности полиуретановых пленок и снижение интенсивности окрасок имеет место в присутствии кислых катализаторов, используемых для обеспечения "работы" ПТРС, а также при изменении условий тепловой обработки на печатанной ткани.

Выявленные закономерности поведения полиуретановых иономеров в процессе печатания предопределяют необходимость строго соблюдения компонентного состава печатной краски и температуры обработки ткани после печатания.

Показано, что наличие разнообразных активных групп в полимере обеспечивают взаимодействие полиуретана с большинством текстильных пигментов, в соответствии с чем при введении в полимерную пленку пигмента проявляется фактор конкурентности и наблюдается снижение адгезии, усиливающееся при повышении температуры формирования пленки. Синтез второго полимера обеспечивает сохранение адгезионной прочности связующего.

Подход к роли ПТРС с позиций синтеза ВПС и оценка степени их совместимости с полимером связующего позволили впервые теоретиче-

ски обосновать широкое практическое применение гликолевого эфира метилдимеламин в печатных составах по сравнению с другими ПТРС, представить новую схему взаимодействия пленки связующего с поверхностью текстильного материала и предложить новый теоретически и экспериментально обоснованный подход к выбору компонентов печатных красок, заключающийся в создании условий для синтеза в присутствии полимера связующего второго полимера с близкой поверхностной энергией. Соответственно устанавливаются соотношения компонентов, при которых полимер-полимерная композиция проявляет наиболее высокие показатели физико-механических свойств.

Предложенный подход воплощен в разработанных пигментных печатных композициях и технологических режимах, которые обеспечивают выпуск текстильной продукции с маркировкой "особо прочное крашение", в том числе при использовании марок пигментов отечественного производства, характеризующихся невысокой устойчивостью окрасок.

Обеспечение высокой устойчивости окрасок в жестких условиях эксплуатации текстильных изделий позволило печатать пигментами ассортимент тканей, расцветаемый кубовыми красителями, использовать разработанные композиции для печатания изделий, содержащих нитрон, для которых пигментные композиции зарубежных фирм не рекомендуются из-за низкой устойчивости окрасок к трению.

Установленные закономерности снижения интенсивности окрасок использованы при разработке составов для получения на тканях ряда эффектов методом пигментной печати (глава 4).

В третьей главе исследованы полиэтоксилаты, модифицированные изоцианатами в качестве загустителей пигментных печатных красок на основе полиуретановых иономеров и их влияния на когезию пленок связующего и взаимодействие адгезива с субстратом.

Важнейшим условием увеличения объема пигментной печати является решение проблемы эффективного загустителя. Загуститель для пигментных систем наряду с традиционными требованиями, предъявляемыми к загущающим веществам, должен обладать совместимостью с полимером связующего.

Это требование определило поиск загустителей среди полимеров уретановой природы.

Исследуемый в работе загуститель лапрола ДЗ синтезирован на основе лапрола 3502-2-100 и 2,4-ТДИ (МП "Макромер"). Необходимую для печатных красок вязкость - 70-80 дПа*с образуют системы с содержанием 2-3 % твердого вещества.

Исследования показали, что водные растворы лапрола ДЗ обладают аномально-вязкими свойствами и совместимостью с полиуретановыми связующими.

Наряду с аномально-вязким характером течения растворы лапрола ДЗ характеризуются следующими особенностями реологического поведения:

- в разных режимах деформирования система характеризуется различным механизмом вязкого течения;
- псевдопластический характер течения растворов лапрола ДЗ ярко выражен при высоких сдвиговых напряжениях;
- при низких скоростях сдвига водная система лапрола ДЗ обнаруживает невысокую степень разрушения;
- выход на режим установившегося течения при постоянной скорости сдвига сопровождается значительным перенапряжением системы и осуществляется через τ_{max} ;
- предел прочности загустки из лапрола ДЗ превышает предел прочности большинства распространенных загустителей;
- растворы лапрола ДЗ обнаруживают высокоэластическую турбу-

лентность;

Перечисленные особенности связаны с наличием прочной связи между жесткими сегментами уретанового полимера и его высокоэластичными свойствами.

Таблица 2

Влияние лапрола ДЗ на термодинамические характеристики смачивания и адгезионного взаимодействия полиуретановой пленки с поверхностями

Поверхность	до обработки лапролом ДЗ			После обработки лапролом ДЗ		
	поверхностное натяжение твердого полимера, σ тг, мНм	краевой угол θ , град	работа адгезии, Дж/м ² * 10 ²	поверхностное натяжение, σ тг, мНм	краевой угол θ , град	работа адгезии, Дж/м ² * 10 ²
Полиэфирная	54.2	15	106.9	36.3	45	89.8
Целлюлозная	66	5	107.5	38	40	98.2

С помощью специальных наполнителей и компонентов печатной краски проведена структурная модификация, в результате которой аномально-вязкое течение растворов лапрола ДЗ обнаруживается в той области скоростей сдвига, в которой для загустки из чистого лапрола ДЗ наблюдается незначительное отклонение от ньютоновского течения; одновременно с этим увеличивается модуль упругости и

уменьшается период релаксации.

Установлено, что лапрол ДЗ обладает свойствами поверхностно-активных веществ, в соответствии с чем увеличивает разрыв между значениями поверхностных энергий пленки связующего и текстильного материала и снижает работу адгезии (таблица 2).

Однако в присутствии пигментов отрицательное влияние лапрола ДЗ на пленки нивелируется, что по-видимому связано с перераспределением поверхностной энергии в системе при введении пигмента.

Выраженные поверхностно-активные свойства лапрола ДЗ позволили использовать полимер не только в качестве загустителя, но и защитного коллоида в пигментных печатных составах на основе полиуретановых иономеров.

В результате проведенных исследований разработаны композиции, которые характеризуются высокой агрегативной и коллоидно-химической устойчивостью. При одновременном использовании уретанового загустителя и в качестве связующего полиуретанового иономера составы могут выпускаться в форме готовых печатных композиций со сроком пригодности, превышающим время хранения известных зарубежных композиций.

В четвертой главе на основе установленных закономерностей изменения оптических свойств полиуретановых пленок под влиянием микрофазового разделения полимера в присутствии ряда кислых катализаторов и несовместимых полимеров, разработаны составы для создания на текстильных материалах различных эффектов: матового, имитирующих цветную вытравку и печать перламутровыми пигментами.

Для получения матового эффекта в смеси с полиуретаном предложено использовать ПТРС в количестве, при котором усиливается фазовая неоднородность полимерной пленки (более 20 % от массы полиуретана), поливиниловый спирт с повышенным содержанием оста-

точных ацетатных групп и полиакриламид, модифицированный уксусной кислотой или подвергнутый имидизации.

Таблица 3

Изменение поверхностного натяжения
поливинилового спирта и полиакриламида
при модификации их мономерных звеньев

Полимер	Мономерное звено полимера	Поверхностное натяжение, σ мН/м
поливиниловый спирт	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-$	61.5
поливиниловый спирт с остаточными аце- татными группами	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}=\underset{\text{OSOCCH}_3}{\text{CH}}-$	37.2
полиакриламид	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-$	47.1
полиакриламид, подвергнутый части- ному гидролизу	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-$	39.1
полиакриламид, сшитый внутри- молекулярно	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CO}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CO}}{\text{CH}}-$ NH	30.5

Из таблицы 3 следует, что остаточные ацетатные группы уменьшают поверхностное натяжение полимера и увеличивают межфазное натяжение в системе полиуретан-поливиниловый спирт (поверхностное

натяжение полиуретана на основе дисперсии латуран 57.6 мН/м).

Модификация полиакриламида также способствует снижению величины σ , что увеличивает свободную энергию на границе раздела фаз и способствует усилению несовместимости полимеров и развитию матовости полимерных композиционных пленок.

Полученные данные позволили заключить, что при составлении полимерных композиций для создания матовых эффектов необходимы комбинации полимеров, один из которых должен обладать высокой поверхностной энергией, а второй должен быть низкоэнергетическим.

Этот вывод объясняет факт усиления матовости пленок при введении в печатные составы для матовых эффектов низкоэнергетических кремнийорганических полимеров.

Несовместимость полимеров использована также при разработке состава для имитации цветного вытравного рисунка по окрашенному фону, который обычно создается введением в печатные составы одновременно с цветным пигментом двуокиси титана. Матовость пленки, подобно TiO_2 , способствует забеливанию окрашенного фона расцвечиваемого изделия и "выцвечиванию" на нем цветного пигмента.

За счет матовости пленки концентрация TiO_2 в разработанных составах снижена с 500 до 180 г/кг, что исключило целый ряд проблем, связанных с высоким содержанием белого пигмента в печатных составах.

На основе несовместимости полиуретана с поливиниловым спиртом и создания условий для развития множества дефектов в композиционных пленках, решена принципиально новая технологическая задача по разработке способа получения эффекта, имитирующего перламутровую печать без перламутрового пигмента в печатном составе.

Развитию перламутрового эффекта способствует высокая отражательная и рассеивающая способность перламутровых пигментов, в соответствии с чем разработан полимерный состав, при печати которым

на поверхности ткани формируется пленка с указанными свойствами.

В составе объединены несовместимые полиуретан и поливиниловый спирт, причем, их несовместимость усилена до расслаивания полимерной системы.

Слоистый характер пленки обеспечивает ее высокую отражательную способность, сравнимую по эффекту с металлизированными пленками.

Дискретный характер пленки формируется путем целенаправленного развития в ней множества дефектов.

При разработке составов на основе комбинаций несовместимых полимеров одной из основных задач, является обеспечение адгезионной прочности полимер-полимерных композиций, характеризующихся значительным перенапряжением и дефектностью структуры.

Для решения указанной задачи использовали способность поливинилового спирта и полиуретана "сшиваться" металлами.

Активность полиуретановых иономеров по отношению к металлам использована при разработке композиции для печатания металлическими порошками и создания на текстильных материалах эффектов под "золото" и "серебро".

Эффекты, полученные с помощью полиуретановых иономеров, обладают исключительно высокой устойчивостью к физико-механическим воздействиям и мягким грифом напечатанных тканей.

Применение разработанных составов обеспечивает возможность значительно улучшить художественно-колористическое оформление тканей.

В пятой главе сформулированы практические рекомендации по применению полиуретанов.

Результаты исследования прошли производственную проверку на 12 и внедрены на 5 отделочных предприятиях Украины, России, Молдовы.

Для обеспечения внедрения результатов работы в промышленность организовано производство опытных партий наиболее перспективных полиуретановых дисперсий и загустителя.

При этом были разработаны рекомендации по номенклатуре показателей для продукции, поставляемой в текстильную отрасль.

В процессе внедрения накоплен опыт работы с полиуретанами, которого до настоящего времени отделочные предприятия не имели. Опыт внедрения полиуретанов позволил сформулировать практические рекомендации по применению печатных составов на их основе, соблюдение которых обеспечивает выпуск качественной продукции.

Главные из них относятся к обеспечению стабильных результатов печатания по интенсивности окрасок.

Основной причиной снижения интенсивности окрасок при печатании пигментами является усиление несовместимости полимеров и фазовой неоднородности образуемой пленки, что имеет место при произвольной замене в печатном составе одного полимера другим, изменении соотношения полимеров в композициях и нарушении режима сушки напечатанной ткани. Снижение скорости сушки способствует увеличению мутности пленок, что приводит к усилению рассеяния света и снижению интенсивности окрасок.

Внедрение разработанных композиций в производство позволило ряду предприятий серийно выпускать продукцию, не уступающую по качеству напечатанной с применением композиций, поставляемых зарубежными фирмами.

Отработанный в процессе выпуска опытных партий ПУ-дисперсий регламент их синтеза, а также отработанная в условиях производства технология печатания разработанными составами и их внедрение являются основанием для организации выпуска разработанных композиций в промышленном масштабе.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. На основании теоретических, экспериментальных и практических исследований развиты научные основы создания композиций для печатания текстильных материалов пигментами. Актуальность этого направления исследования обусловлена соответствием пигментной печати требованиям ресурсосберегающих и экологически чистых технологических процессов, экономической целесообразностью, технологическими и художественно-колористическими возможностями, позволяющими выпускать конкурентноспособную продукцию обновленного ассортимента.

2. Впервые проведено исследование коллоидно-химических свойств водных дисперсий полиуретанов с ионными центрами различных типов, пленкообразующей способности иономеров и свойств пленок во взаимосвязи со свойствами печатных красок и эффективностью закрепления пигментов на текстильных материалах.

Показано, что определяющее влияние на свойства пленок и печатных красок оказывает природа и концентрация ионных центров в макромолекуле связующего. Установлена целесообразность использования в пигментных печатных составах уретановых латексов с центрами анионного характера. Отмечена способность исследуемых полиуретанов к образованию в присутствии кислых катализаторов ион-молекулярной связи и установлено влияние этой связи на макросвойства пленок и качество печатания.

3. Научно обоснована возможность создания на основе анионных полиуретанов печатных составов малокомпонентных, стабильных, исключающих проблему налипания полимера связующего на печатное оборудование. Установлено, что эта возможность обеспечивается

наличием в структуре полиуретана ионных центров, сообщающих полимеру способность к самодиспергированию и определяющих особенности коллоидно-химических превращений при пленкообразовании. Формирование пленок иономеров протекает через стадии образования промежуточных гелей, способных к редиспергированию, что облегчает удаление печатной краски с печатного оборудования в процессе его промывки, исключает образование налипов и необходимость введения гидротропных веществ, препятствующих быстрому высыханию печатных красок.

4. Экспериментально обосновано влияние типа жесткого сегмента в макромолекуле полиуретана на устойчивость окрасок. При высокой прочности окрасок к трению, обеспечиваемой всеми типами полиуретановых иономеров, отмечена недостаточная устойчивость к мокрым обработкам отпечатков, получаемых с помощью сульфированного полиэфируретансемикарбазида (пулана).

Установлено, что причиной недостаточной прочности к стиркам окрасок, зафиксированных с помощью пулана, является его неустойчивость к гидролизу, а также расположение сульфогруппы в жестком фрагменте макромолекулы полиуретана.

С учетом экономической и технологической целесообразности производства ПУ латексов на основе ТДИ, определяемых доступностью сырья и менее сложной схемой синтеза иономера, предложен способ модификации полиуретановых иономеров, предусматривающий синтез в присутствии полиуретана второго полимера сетчатой структуры и создание методом синтеза взаимопроникающих полимерных сеток (ВПС) из полиуретанового иономера и ПТРС нового композиционного полимерного материала.

Образование ВПС доказывается ИК-спектрофотометрическими исследованиями продуктов модификации, оценками их физико-механических свойств, адгезионной прочности.

5. С позиций коллоидно-химических представлений о структуре межфазных переходных слоев в смесях несовместимых полимеров и ВПС, а также характера структуры второго полимера, синтезированного в присутствии полиуретана, теоретически обоснована эффективность применения для получения композиционных пленок с улучшенными физико-механическими показателями гликолевого эфира метилолмеламина по сравнению с метиловыми эфирами N-оксиметиловых производных меламина и диметиллолэтиленмочевиной, обусловленная сетчатой структурой образующегося полимера.

Диметиллолэтиленмочевина образует полимер линейной структуры, вследствие чего в процессе ее использования синтезируется полу-ВПС. Замена в производных меламина этиленгликолевых группировок на метиловую группу приводит к снижению взаимной коллоидной растворимости и усилению несовместимости полимеров. Данный вывод подтверждается исследованиями оптических свойств полиуретановых пленок, сформированных в присутствии различных типов ПТРС, увеличением значения межфазного натяжения полимеров, физико-механическими характеристиками пленок.

6. Оптимизирован состав пигментной печатной краски путем установления соотношения компонентов, обеспечивающего синтез ВПС с необходимым комплексом свойств.

Предложена новая схема взаимодействия пленки связующего с поверхностью волокнистого материала, основанная на представлении о синтезе второго полимера, создании ВПС и образовании уплотненных граничных слоев на границе раздела текстильный материал - пленка связующего.

7. Теоретически обосновано снижение интенсивности окрасок в процессе печатания составами, содержащими повышенное количество

ПТРС и при изменении условий тепловой обработки напечатанной ткани.

Показано, что снижение температуры тепловой обработки ткани после печатания сопровождается усилением мутности пленок, обусловленной увеличением степени фазового разделения полимерной смеси и светорассеяния.

Отмечено, что пулан менее совместим с ПТРС, чем латуран, в соответствии с чем при печатании составами на основе смеси пулана с ПТРС наблюдается снижение интенсивности окрасок.

8. Развита научная основа формирования на тканях эффекта матовой бели, заключающиеся в усилении степени несовместимости полимеров в смеси и показано, что применение полиуретанов в смеси с широко известными в отделочном производстве полимерами, позволяет расширить возможности получения композиций для матовой печати.

Установлено, что для максимального развития матового эффекта, в печатной композиции необходимо объединить полимеры с высокой и низкой поверхностной энергией.

Показано, что несовместимость полиуретана с другими полимерами может быть использована при разработке составов для имитации цветной вытравной печати пигментами по окрашенному фону: пленки несовместимых полимеров, отличающиеся молочно-белым оттенком, способствуют "вышвечиванию" цветного пигмента на окрашенном фоне.

На основе несовместимости полиуретана с поливиниловым спиртом и целенаправленного развития множества дефектов в пленках, полученных из их смесей, решена принципиально новая технологическая задача и разработан способ получения эффекта, имитирующего перламутровую печать без перламутрового пигмента.

Применение разработанных составов позволяет значительно улучшить художественно-колористическое оформление тканей и расши-

рить ассортимент изделий, расщепляемых с помощью пигментов или по технологии пигментной печати.

9. Изучены физические, механические и адгезионные свойства пленок из полиуретанового иономера в присутствии пигментов и показано, что большинство пигментов являются активными наполнителями полиуретановой пленки и обладают усиливающим действием.

Отмечено, что металлсодержащие пигменты и металлические порошки обладают наибольшей способностью усиливать пленки из полиуретановых иономеров, на основании чего разработана печатная композиция, обеспечивающая при печатании металлическими порошками получение эффектов под "золото" и "серебро" с маркировкой "особо прочное крашение".

10. Впервые изучены водные растворы полиэтоксилатов, модифицированных изоцианатами, в качестве загустителей пигментных печатных составов на основе полиуретановых связующих, в том числе аномально-вязкие и поверхностно-активные свойства, оценены упруго-вязкие характеристики и эффективность совмещения загустителей указанного типа с полиуретанами.

Теоретически обоснованы специфические особенности их реологического поведения, обусловленные наличием в макромолекуле полимера жестких сегментов, образуемых уретановыми группировками.

11. Изучено взаимодействие полимеров связующего и загустителя, и на основании установленного агрегативного характера адсорбции лапрола ДЗ полиуретаном предложен механизм разрушения пленки связующего, основанный на свойствах загустителя как поверхностно-активного вещества.

Установлена высокая стабильность печатных составов, приготовленных на основе лапрола ДЗ, что позволило создать композиции

с большим сроком хранения и предопределило возможность выпуска готовых форм печатных красок.

12. Внедрение результатов работы в производство позволяет в 1.5-2 раза уменьшить затраты на обработку ткани в процессе печатания (по сравнению с кубовыми активными красителями); уменьшить импорт композиций зарубежных фирм, расширить ассортимент изделий, расщвечиваемых пигментами.

Основные результаты работы реализованы с экономической эффективностью 12.05 руб на 1000 м ткани (1989 г.).

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

монографии, обзоры, статьи, тезисы:

1. Якимчук Р. П., Мищенко А. В., Булушева Н. Е. Применение кубовых красителей (физико-химические основы). -М.: Легпромбыт-издат, 1985. - 190 с.
2. Федорова А. Ф., Мищенко А. В. Лабораторный практикум по химической чистке и крашению одежды. -М.: Легкая индустрия, 1977. -210 с.
3. Печатание изделий из химических волокон / В. Ф. Андросов, М. С. Кулигина, А. В. Мищенко, Е. Е. Старикович // Текстильная промышленность в СССР. -1977. -N 7. 55 с.
4. Мищенко А. В., Сарибеков Г. С., Старикович Е. Е. Печатание тканей и трикотажных изделий из смесей целлюлозных и химических волокон // Хлопчатобумажная промышленность. -М., 1982. -Вып. 1. 58 с.
5. Мищенко А. В., Морозова Л. Н. Об использовании некоторых марок кубовых красителей для переводного способа печатания // Трикотажная и текстильно-галантерейная промышленность. -1981. -N 7. -с. 11-13.
6. Андросов В. Ф., Мищенко А. В. Состояние лейкокислот кубовых красителей в растворах // Крашение и отделка. -1975. -N 2. -с. 22-23.
7. Мищенко А. В., Андросов В. Ф., Балак О. В. Влияние степени дисперсности лейкокислот кубовых красителей на сорбцию // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. -1977. -N 5. -с. 35-38.
8. Мищенко А. В., Сарибеков Г. С., Загвоздская С. Н. Применение полиуретановых иономеров при колорировании текстильных изделий пигментами // Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: Сб. научн. трудов. -Казань, 1988. -с. 11.
9. Мищенко А. В., Сарибеков Г. С. Составы для модных эффектов печати // Информационное письмо ГАСНТИ 64.29.23, Херсон, ЦНТИ, 15.09.1989.
10. Мищенко А. В., Сарибеков Г. С., Видюшенко Е. Н. Составы для печатания пигментами // Информационное письмо ГАСНТИ 64.25.23, Херсон, ЦНТИ, 15.09.1989.

11. Применение полиуретановых латексов в качестве связующих при печатании пигментами / М. В. Костына, А. В. Мищенко, Г. С. Сарибеков, С. А. Сухорукова // Разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий отделки текстильных материалов: Сб. науч. трудов. -М., 1990. -с. 26-33.
12. Реутова И. Ю., Мищенко А. В., Сарибеков Г. С. Модные эффекты печатания // Повышение роли молодых ученых и специалистов в ускорении научно-технического прогресса: Сб. науч. трудов. -Херсон, 1990. -с. 84-86.
13. Мищенко А. В., Костына М. В., Сарибеков Г. С. Печатание пигментами с применением полиуретановых латексов // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. молодых исследователей "Проблемы текстильной и легкой промышленности". -М, 1990. -с. 57.
14. Костына М. В., Мищенко А. Н., Сарибеков Г. С. Печатание пигментами с применением полиуретановых латексов // Новое в технике и технологии текстильного производства: Сб. науч. трудов Всесоюз. науч.-техн. конф. -Иваново, 1990. -с. 179-180.
15. Костына М. В., Мищенко А. В., Сарибеков Г. С. Безбензиновое печатание пигментами // Научно-технический прогресс в текстильной и трикотажной промышленности: Сб. науч. трудов. -Херсон, 1990. -с. 11-13.
16. Мищенко А. В., Голошук А. А., Сарибеков Г. С. Исследование процесса крашения хлопкополиэфирной ткани пигментами // Сб. науч. трудов МТИ. -М., 1990. -с. 46-47.
17. Мищенко А. В., Голошук А. А., Сарибеков Г. С. Колорирование текстильных материалов из смеси волокон с применением связующих на основе полиуретанов // Повышение роли молодых ученых и специалистов в ускорении научно-технического прогресса: Сб. науч. работ. -Херсон, 1990. -с. 22.
18. Реутова И. Ю., Мищенко А. В., Сарибеков Г. С. Модные эффекты печатания на текстильных материалах // Новое в технике и технологии текстильного производства: Сб. науч. трудов. -Иваново, 1990. -с. 178.
19. Печатание пигментами с применением полиуретановых латексов / М. В. Костына, А. В. Мищенко, Л. А. Чумак, Г. С. Сарибеков // Теоретические и практические аспекты крашения текстильных материалов и синтеза красителей: Межвузовский сб. науч. трудов. -Иваново, 1991. -с. 13-18.
20. Мищенко А. В., Голованова Л. В. Полимерная композиция для печатания пигментами // Разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий отделки текстильных материалов: Сб. науч. трудов. -М.; ЦНИИТЭИлегпром, 1992. -с. 5-10.
21. Мищенко А. В., Голованова Л. В., Сарибеков Г. С. Факторы, влияющие на формирование перламутрового эффекта // Тез. докл. науч.-практич. конф. "Разработка и использование ресурсосберегающих технологий в текстильном производстве". -Киев, 1992. -с. 17.
22. Мищенко А. В. Коллоидно-химические свойства уретановых латексов пригодных для роли связующих // Тез. докл. науч.-практич. конф. "Разработка и использование ресурсосберегающих технологий в текстильном производстве". -Киев, 1992. -с. 18.
23. Костына М. В., Мищенко А. В. Способ получения матовой бели на окрашенных текстильных материалах // Тез. докл. науч.-практич. конф. "Разработка и использование ресурсосберегающих технологий в текстильном производстве". -Киев, 1992. -с. 16.
24. Мищенко А. В., Костына М. В., Сарибеков Г. С. Пигментная печать по окрашенному фону // Разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий отделки текстильных материалов: Сб. науч. трудов ОНИЛ ХИИ. -М.; ЦНИИТЭИлегпром 1992. -с. 10-15.
25. Мищенко А. В. Пигментные композиции на основе уретановых латексов // Легка промисловість - Киев, 1993. -N 3. -с. 22.
26. Мищенко А. В. Использование оптических свойств смесей полимеров для создания модного эффекта на текстильных материалах

// Ресурсосберегающие технологии: Сб. науч. трудов. -Киев, 1993. -с. 3-6.

27. Мищенко А. В., Яновская О. В., Антоненко Т. А. Использование упронила как загустителя пигментных печатных красок // Ресурсосберегающие технологии: Сб. науч. трудов. -Киев, 1993. -с. 99-103.

28. Мищенко А. В. Особливості пигментних друкових фарб на основі поліуретанових іономерів // Легка промисловість - Киев, 1994. -N 4. -с. 18-21.

29. Мищенко А. В. Розробка пигментних друкових композицій на основі поліуретанів // Тез. доповідей наук.-практ. конф. "Наукові основи сучасних прогресивних технологій" (м. Хмельницький, 25-28 вересня 1994 г.) - Хмельницький 1994. -с. 50.

Изобретения:

1. А. С. 1344836 СССР, МКИ Д06Р 1/22, Способ колорирования текстильных материалов из целлюлозных волокон /Мищенко А. В. и соавт. / (СССР).

2. А. С. 1816825 СССР, МКИ Д06Р 3/60, 5/22, Способ крашения текстильных материалов пигментами /Мищенко А. В., Голошук А. А., Г. С. Сарибеков, Е. Н. Видюшенко, В. М. Непышневский, Ф. Х. Самигуллин, Р. Р. Сажин/ (СССР).

3. А. С. 1799037 СССР, МКИ Д06Р 1/54, Д06Q 1/40, Состав для печатания по хлопчатобумажным тканям, имитирующий перламутровый эффект /А. В. Мищенко, Г. С. Сарибеков, И. Ю. Реутова, В. М. Непышневский, Ф. Х. Самигуллин, Л. В. Ушакова/ (СССР).

4. А. С. 1800861 СССР, МКИ Д06Р 1/44, 1/52, 5/00 Способ печатания текстильных материалов из целлюлозосодержащих или полиэфирных волокон /А. В. Мищенко, М. В. Костына, Г. С. Сарибеков, В. М. Непышневский, Ф. Х. Самигуллин, О. Я. Мошарова/ (СССР).

5. Патент 2016159 Россия, RU, МКИ Д06Р 1/52 Печатная краска для получения матовых узоров на окрашенных текстильных материалах из целлюлозных волокон /А. В. Мищенко, М. В. Костына, И. В. Горохова, Г. С. Сарибеков/ (Россия).

6. Положительное решение о выдаче патента от 16.07.93 по заявке N 5066566/05 от 24.04.92 МКИ Д06Р 1/54, Д06 Q 1/10. Состав для печатания по текстильным материалам, имитирующий перламутровый эффект / А. В. Мищенко и соавт. /.

S U M M A R Y

Mishchenko A. V. Developing and Physico-chemical argumentation of compositions based on polyurethane ionomer's aqueous dispersions for pigment printing.

Degree of Doctor of Technology competition dissertation. Speciality 05.19.03 - Technology of textile materials. Kherson Industrial Institute, 1994.

The new technology of pigment printing with polyurethane ionomers has developed due to results of theoretical, experimental and practical investigations of their individual properties and in mixtures with other polymeres also.

The developed technology has introduced in industry for manufacturing high quality textile goods.

А Н Н О Т А Ц И Я

Мищенко А. В. Разработка и физико-химическое обоснование композиций на основе водных дисперсий полиуретановых иономеров для печатания пигментами.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.19.03 - Технология текстильных материалов, Херсонский индустриальный институт, 1994 г.

В работе приведены результаты теоретических, экспериментальных и практических исследований, на основе которых разработаны новые композиции для печатания текстильных материалов пигментами с использованием специфических свойств полиуретановых иономеров, связанных с наличием ионной группы и поведением полиуретанов в смесях полимеров.

Разработанная технология внедрена в производство и обеспечивает выпуск текстильной высококачественной продукции.

К Л Ю Ч О В І С Л О В А

пигмент, друкова композиция, поліуретан, іономер, зв'язуюче.

подписано к печати 24.11.94 г. Формат бумаги 60x84 1/16
Усл. печ. л. 2.0. Тираж 100 экз.

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

1855m

AB 31.582
AB 31.582