

На правах рукописи

Михайловская Анна Павловна

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИНТЕНСИФИЦИРУЮЩЕГО
ДЕЙСТВИЯ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ
В ПРОЦЕССАХ КРАШЕНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

**Специальность
05.19.02 – Технология и первичная обработка текстильных
материалов и сырья**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук**

**Санкт-Петербург
2017**

Работа выполнена на кафедре химической технологии и дизайна текстиля и кафедре теоретической и прикладной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна».

- Научный консультант: **Киселев Александр Михайлович**
доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», заведующий кафедрой химической технологии и дизайна текстиля
- Официальные оппоненты: **Кричевский Герман Евсеевич**
доктор технических наук, профессор, Заслуженный деятель науки РФ, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет технологий и управления имени К. Г. Разумовского», заведующий кафедрой «Химические нано- и биотехнологии»
- Одинцова Ольга Ивановна**
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», заведующий кафедрой химической технологии волокнистых материалов
- Боголицын Константин Григорьевич**
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова», заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии растворов имени Г. А. Крестова Российской академии наук»

Защита состоится 19 сентября 2017 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18, <http://sutd.ru>.

Автореферат разослан " ____ " _____ 20__ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук, профессор

Полякова Екатерина Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования. Основным сырьем для получения текстильной продукции являются полиэфирные, полиамидные и хлопковые волокна. В последнее время значительно увеличилось мировое производство полипропиленового волокна, т. к. оно имеет уникальные свойства: легкость и высокая прочность, хемо- и биостойкость, обладает фитильным эффектом. Характерные для синтетических волокон высокая степень кристалличности и упорядоченности структуры, гидрофобность в сочетании с отсутствием или малым количеством реакционноспособных функциональных групп затрудняют процессы их колорирования, что обуславливает необходимость использования интенсифицированных технологических процессов. Среди таких технологий известно применение высокотемпературных и низкомодульных процессов, органических веществ («переносчиков»), воздействие магнитных полей, токов высокой частоты, низкотемпературной плазмы, крашение в среде хлорированных углеводов, азеотропных систем, эмульсий, пен, сверхкритического диоксида углерода. Практическое использование существующих интенсифицированных технологий колорирования текстиля осложнено токсичностью полярных органических веществ и растворителей, необходимостью наличия специального и дорогого оборудования, повышенным уровнем загрязнения производственных сточных вод и, в ряде случаев, несоответствием продукции требованиям современных стандартов безопасности и качества.

В этой связи, более перспективными являются процессы колорирования текстильных материалов из водных растворов при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 100 °С, в присутствии низкотоксичных интенсифицирующих агентов. Такие процессы осуществляют на стандартном технологическом оборудовании. С этой точки зрения сохраняется актуальность и важность поиска новых типов химических интенсификаторов, повышающих эффективность крашения синтетических волокон и отличающихся удобством применения, низкой токсичностью и безопасностью для потребителей и окружающей среды. Наряду с обеспечением высокого уровня колористических и прочностных показателей окрасок такие интенсификаторы должны быть эффективны в низких концентрациях. Отличительной особенностью интенсификаторов нового поколения является универсальность их действия при колорировании текстильных материалов из различных волокон.

Следует отметить возрастающий интерес к окрашиванию полипропиленовых волокон, окраска которых до настоящего времени формируется либо посредством модификации волокнообразующего полимера, либо введением пигмента в его расплав в процессе формования (крашение в массе). В обоих случаях отмечается ухудшение ценных свойств полипропиленовых материалов (легкости, прочности, хемостойкости). Очевидно, что возможность поверхностного крашения полипропиленовых волокон из водных растворов на традиционном красильном оборудовании относится к актуальным задачам в решении проблемы их цветового оформления.

Несмотря на то, что для гидрофильных текстильных материалов с высокой сорбционной способностью и наличием функциональных групп (например, на основе целлюлозных волокон) проблема интенсифицированного колорирования является менее острой, тем не менее, ее актуальность сохраняется при использовании водорастворимых активных красителей. Подбор интенсификаторов, позволяющих снизить гидролиз активных красителей, их десорбцию при промывке окрашенного материала и поступление в стоки красильно-отделочного производства, представляет повышенный интерес. С точки зрения существующей тенденции к построению совмещенных отделочных технологий, имеющих лучшие показатели ресурсосбережения и экологической безопасности, представляется перспективным выбор и применение интенсификаторов, обладающих способностью к одновременному улучшению качества окрасок целлюлозосодержащих текстильных материалов и приданию им устойчивости к действию микроорганизмов.

Еще одной проблемой, заслуживающей внимания при выборе интенсификаторов крашения материалов из полиамидных волокон кислотными красителями, является создание условий, при которых, с одной стороны, формируются интенсивные и ровные окраски, с другой – обеспечивается сохранение прочностных показателей окрашенного материала за счет снижения кислотности красильной ванны.

Решение указанных проблем возможно при использовании в качестве интенсификаторов крашения текстильных материалов четвертичных аммониевых солей (ЧАС), которые относятся к низкотоксичным химическим продуктам.

Научное обоснование и разработка технологических решений в области интенсификации процессов крашения текстильных материалов является актуальным направлением в развитии химической технологии волокнистых материалов, способствующим совершенствованию процессов отделочного производства и выпуску конкурентоспособной отечественной продукции.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с реализацией научных проектов Госконтракта (2009-11 гг.), программы НИР «Развитие научного потенциала высшей школы», грантов СПГУТД (2008, 2010 гг.), Правительства Санкт-Петербурга (2009, 2011, 2012 гг.) и АО «Новбытхим» (2012-2017 гг.).

Степень разработанности темы исследования

Разработке интенсифицированных технологий крашения текстильных материалов посвящены многочисленные исследования российских и зарубежных авторов. В трудах Б. Н. Мельникова, А. П. Морыганова, Г. Е. Кричевского, И. Б. Блиничевой, М. В. Акуловой, А. М. Кутепова, В. С. Побединского, О. Г. Циркиной и других рассмотрены вопросы интенсификации крашения волокнистых материалов: синтетических с помощью органических растворителей, низкотемпературной плазмы, сверхкритического диоксида углерода, токов высокой частоты; целлюлозосодержащих активными красителями. Исследователи В. Н. Забашта, А. Я. Ганзюк, Н. Томоуки определили ряд интенсификаторов крашения полиэфирных волокнистых материалов при температуре не выше 100 °С. В рабо-

тах Н. П. Пророковой и А. С. Харичкина показано каталитическое действие ЧАС на протекание гидролиза полиэтилентерефталата и его циклических олигомеров.

Ранее мало уделялось внимания вопросам крашения полипропиленового волокна, так как оно не использовалось в текстильной промышленности. На протяжении последних лет область применения текстильных материалов из полипропилена значительно расширилась. Однако технологии дисперсного крашения немодифицированного полипропиленового волокна не разработаны.

Также остаются нерешенными следующие проблемы: формирование равноинтенсивных окрасок кислотными красителями на полиамидных волокнах, имеющих неоднородную структуру, и гидролиз активных красителей при крашении целлюлозосодержащих текстильных материалов.

Теоретические и экспериментальные исследования интенсифицирующего действия ЧАС в процессах крашения текстильных материалов из разных волокон (синтетических и натуральных) способствуют решению данных вопросов, вносят вклад в развитие научных представлений в области химической технологии текстильных материалов и имеют практическое значение для совершенствования технологий отделочных предприятий.

Цель диссертационной работы состоит во всестороннем исследовании интенсифицирующего действия ЧАС в процессе крашения текстильных материалов из синтетических и натуральных волокон и создании на этой основе технологий крашения, безопасных для человека и окружающей среды. Для достижения поставленной цели исследования были определены следующие **задачи**:

- исследование сорбционно-диффузионных явлений и установление механизмов межмолекулярных взаимодействий в системе «интенсификатор (ЧАС) – краситель – волокно»;

- изучение влияния ЧАС на надмолекулярную структуру волокнистого субстрата с использованием методов рентгено-структурного анализа (РСА), дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК), ИК-спектроскопии;

- разработка процесса интенсифицированного крашения полиэфирных волокнистых материалов дисперсными красителями с использованием ЧАС при температуре, не превышающей 100 °С;

- реализация нового подхода к поверхностному крашению полипропиленовых волокон с использованием ЧАС, обеспечивающего получение интенсивных окрасок;

- с учетом специфики структуры полиамидных волокон и их взаимодействия с ЧАС создание технологии колорирования, обеспечивающей формирование равномерных окрасок при использовании кислотных красителей;

- изучение использования ЧАС для разработки совмещенной технологии крашения активными красителями и биостойкой отделки целлюлозных текстильных материалов;

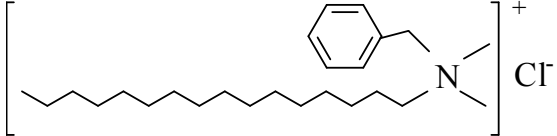
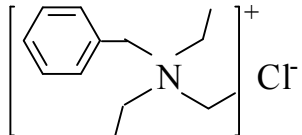
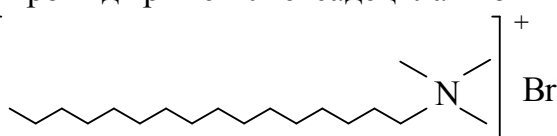
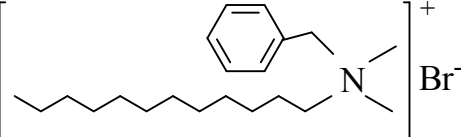
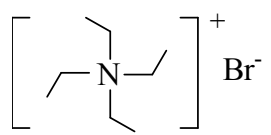
- измерение токсикологических свойств ЧАС с использованием методов биотестирования;

- разработка технологических режимов процессов интенсифицированного крашения текстильных материалов с применением ЧАС и оценка их реализации

на традиционном отделочном оборудовании, экологической безопасности, показателей ресурсосбережения, проведение производственных испытаний.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследований при выполнении диссертационной работы использовали полиэфирные, полиамидные, полипропиленовые и целлюлозные волокна и текстильные материалы на их основе (ткань, пряжа). Процессы подготовки и крашения текстильных материалов проводили в лабораторных и производственных условиях по стандартным режимам и регламентам с применением дисперсных, активных и кислотных красителей и текстильно-вспомогательных веществ известного химического строения. В качестве интенсификаторов крашения и агентов, повышающих биостойкость текстильного материала, использовали ЧАС (табл. 1). Ни одна из исследуемых солей не входит в разработанный аккредитационной комиссией здравоохранения (IARC) перечень вероятных, возможных или подтвержденных токсичных, биоаккумулятивных, канцерогенных веществ в концентрациях, равных 0.1 % или более.

Таблица 1 - Характеристика четвертичных аммониевых солей

Название и формула	Обозначение	ККМ, мМ	T _{пл.} , °C
Хлорид бензилдиметилгексадециламмония 	BzC ₁₆ Cl	0.47	55-56
Хлорид бензилтриэтиламмония 	BzCl	20.00	190-192
Бромид триметилгексадециламмония 	C ₁₆ Br	0.92	248-251
Бромид бензилдиметилдодэциламмония 	BzC ₁₂ Br	5.5	46-48
Бромид тетраэтиламмония 	(C ₂ H ₅) ₄ NBr	-	285, разл.

Экспериментальные исследования проведены с применением современных методов и оборудования, включая элементный, рентгено-структурный и термогравиметрический анализы, ДСК, газовую хроматографию, УФ- и ИК-

спектроскопию, оценку цветовых и прочностных показателей окрасок, устойчивости к действию плесневых грибов, методы биотестирования, определение термодинамических параметров крашения. Исследования проведены на базе кафедр Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна: химической технологии и дизайна текстиля, теоретической и прикладной химии, инженерной химии и промышленной экологии; а также в Российском государственном педагогическом университете им. А. И. Герцена, АО «Новбытхим» и в Лодзинском политехническом университете (Польша). Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена с помощью компьютерных программ.

Опытно-промышленные испытания разработанных интенсифицированных технологий крашения текстильных материалов проведены на предприятиях и фирмах соответствующего профиля, заинтересованных в их практическом использовании.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Степень достоверности результатов работы обеспечена привлечением теоретических основ крашения, физических и физико-механических методов исследования, корректной постановкой эксперимента, комплексным применением современных методов исследования и согласованностью результатов с фундаментальными положениями теории отделки текстильных материалов.

Научная новизна результатов работы заключается в следующем:

- теоретически обосновано интенсифицирующее действие ЧАС в процессах колорирования текстильных материалов из натуральных и синтетических волокон и разработаны новые рецепты и режимы соответствующих технологических процессов;

- изучены особенности кислотно-основных взаимодействий, протекающих в водных растворах ЧАС и дисперсных красителей и приводящих к активизации сорбционно-диффузионных процессов при крашении материалов из синтетических волокон. Определены термодинамические параметры процесса сорбции ЧАС и дисперсных красителей (в присутствии ЧАС) полиэфирными и полипропиленовыми волокнами;

- установлен характер изменения надмолекулярной структуры полипропиленового волокна при его обработке водными растворами ЧАС. Определены условия, при которых наблюдаются наибольшие трансформации аморфно-кристаллической структуры волокнообразующего полимера. Выявлены факторы, влияющие на сорбционные свойства полипропиленовых волокон, и показаны пути управления их насыщением дисперсными красителями в процессе окрашивания текстильного материала;

- обоснован механизм действия ЧАС в направлении повышения интенсивности и равномерности окрашивания материалов из полиамидных волокон кислотными красителями. Доказано сохранение прочностных показателей полиамидного материала при реализации процесса крашения с помощью ЧАС по периодической технологии;

- обоснована и доказана эффективность применения ЧАС в качестве интенсификаторов крашения текстильных материалов из целлюлозных волокон активными красителями со снижением их гидролиза и повышением степени ковалентной фиксации на волокнистом субстрате. Показана возможность совмещения процессов крашения указанными красителями по периодическому, полунепрерывному и непрерывному способам в присутствии ЧАС с приданием окрашенному материалу устойчивости к действию плесневых грибов;

- с использованием методов биотестирования проведена оценка токсичности ЧАС по отношению к одноклеточным водорослям *Chlorella Vulgaris*, показавшая возможность их безопасного применения.

Практическая значимость результатов диссертационной работы состоит в том, что внедрение созданных интенсифицированных технологий крашения текстильных материалов с использованием низкотоксичных, недорогих и доступных ЧАС реализуется на действующем оборудовании текстильно-отделочных предприятий и фирм с улучшением качества выпускаемой продукции, условий труда, показателей технико-экономической эффективности и безопасности производства.

Практическое использование ЧАС при колорировании полиэфирных материалов позволяет проводить процессы при температуре, не превышающей 100 °С, с получением интенсивных и устойчивых окрасок, что предопределяет возможность экономии тепловой и электрической энергии.

Разработанная технология поверхностного крашения полипропиленовых материалов из водных растворов с применением ЧАС лишена тех сложностей, которые сопровождают их окрашивание в массе, значительно расширяет цветовую гамму полученных окрасок, позволяет сохранять ценные свойства полипропилена.

Использование ЧАС в процессах колорирования текстильных материалов из полиамидных волокон позволяет приблизиться к решению известной проблемы – получение ярких и равномерных окрасок на волокнистом субстрате с помощью кислотных красителей при сохранении физико-механических свойств текстильного материала.

Значительный практический интерес представляет созданная совмещенная технология крашения и биостойкой отделки целлюлозных текстильных материалов, когда специфические свойства ЧАС проявляются в придании таким материалам устойчивости к микроорганизмам.

Указанные преимущества разработанных технологий подтверждены результатами производственных испытаний и внедрения на ряде фирм и предприятий отрасли (ООО «ЮНТИ», ООО «Индантрен», ООО «Линтекс», Вологодский текстильный комбинат ООО «УК «Земство»).

Положения, выдвигаемые для публичной защиты. Автор защищает:

- механизмы интенсифицирующего действия ЧАС при крашении текстильных материалов из натуральных и синтетических волокон;

- интенсифицированный процесс крашения материалов из полиэфирных волокон при температуре, не превышающей 100 °С, с получением интенсивных и прочных окрасок;
- новый подход к поверхностному низкотемпературному колорированию полипропиленовых волокон с участием ЧАС;
- теоретически обоснованную и экспериментально доказанную возможность формирования в присутствии ЧАС равномерных и устойчивых окрасок на материалах из полиамидных волокон;
- совмещенный способ колорирования активными красителями и биостойкой отделки текстильных материалов из целлюлозных волокон;
- энерго- и ресурсосберегающие, безопасные для человека и окружающей среды технологии крашения текстильных материалов различного волокнистого состава.

Апробация результатов работы. Результаты диссертационного исследования представлены на международных и всероссийских конференциях: «Химия и технология полимерных материалов» (2008 г.), «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей» (2009 г.), «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов» (2012, 2015 гг.), «Композиционные и наноструктурные материалы» (2014 г.), «Инновации молодежной науки» (2013, 2014, 2016 гг.). Доклады получили положительную оценку со стороны специалистов в области физико-химии полимеров, текстильной химии и химической технологии.

Результаты работы доложены и обсуждены на научном семинаре Российского химического общества им. Д. И. Менделеева (секция «Химия растворов»). В полном объеме основные положения диссертации представлены на расширенном совместном заседании кафедры химической технологии и дизайна текстиля и кафедры теоретической и прикладной химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна» и на научном семинаре Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт химии растворов им. Г. А. Крестова Российской академии наук».

Личный вклад соискателя состоит в обосновании и выборе направлений исследований диссертационной работы, постановке и решении задач, в непосредственном проведении всех теоретических и экспериментальных исследований по созданию интенсифицированных технологий колорирования текстильных материалов, интерпретации и обсуждению полученных результатов с последующим обобщением и формулировкой выводов.

Изложенные в диссертации результаты отражают самостоятельные исследования соискателя и его работы, выполненные в соавторстве.

Диссертант принимал участие в опытно-промышленной апробации и реализации разработанных технологических процессов с оценкой эффективности их практического применения.

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликовано 32 научные работы, в том числе: патент РФ на изобретение, 15 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук, и 14 публикаций в материалах конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов и общих выводов, списка использованных источников информации (222 наименования) и приложения.

Работа изложена на 271 стр. (включая приложение), содержит 83 рисунка и 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении к диссертации всесторонне отражено значение приоритетного развития интенсифицированных технологий крашения текстильных материалов различного волокнистого состава, обеспечивающих производство отечественной конкурентоспособной продукции. Сформулированы актуальность, цель и задачи, степень разработанности темы и степень достоверности работы, указаны основные положения научной новизны и практической значимости полученных результатов.

В первой главе представлен аналитический обзор в области теории и практики интенсификации процессов крашения текстильных материалов из синтетических и натуральных волокон различными классами красителей. Дана критическая оценка использования традиционных интенсификаторов на основе полярных органических веществ (β -нафтол, резорцин, изопропиловый и бензиловый спирты, дифенилкарбонаты и др.), вследствие их высокой токсичности и сложности технологического применения. Анализ различных способов интенсификации (воздействие магнитных полей, токов высокой частоты, различных видов излучений, низкотемпературной плазмы, использование маловодных и неводных сред, включая органические растворители, эмульсии, газожидкостные системы, среду сверхкритического диоксида углерода, применение низкомодульного оборудования и др.) выявил ряд существенных затруднений, связанных с необходимостью построения замкнутых технологических циклов, наличия дорогостоящего специализированного оборудования и существенным повышением затрат на мероприятия по охране здоровья человека и окружающей среды.

Отмечена целесообразность и перспективность поиска новых интенсификаторов и методов колорирования, лишенных указанных недостатков и, в этой связи, сделан акцент на специфические свойства ЧАС. Представлена характеристика данного класса химических соединений и дана информация об их использовании в различных областях науки и производства, включая сферу текстильной химии.

Обоснована актуальность применения ЧАС для интенсификации процессов крашения текстильных материалов из полиэфирных, полипропиленовых, полиамидных и целлюлозных волокон, крашение и печатание которых встречает затруднения при получении окрасок необходимой интенсивности и ровноты и,

как правило, требует реализации высокотемпературных процессов. С учетом специфических свойств ЧАС отмечена возможность разработки совмещенной технологии крашения и биостойкой отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов. Особенно выделено то обстоятельство, что применение интенсификаторов данного типа, наряду с высоким качеством колорирования, может улучшить показатели ресурсосбережения, токсикологической и экологической безопасности производства.

На основании анализа информации первой главы диссертации сформулированы цель и направления теоретических и экспериментальных исследований.

Вторая глава содержит описание объектов и методов исследования. Используются современные методы и оборудование физико-химического анализа, принятые в области физической химии, химии красителей и химической технологии волокнистых материалов. Цветовые характеристики окрасок и качественные показатели текстильных материалов определены в соответствии с нормативными требованиями международных и российских стандартов. Обработка экспериментальных данных осуществлена методом математической статистики с применением компьютерных программ. Все использованные методы позволяют получать воспроизводимые и достоверные результаты.

В третьей главе представлены результаты исследований по созданию интенсифицированных технологий крашения текстильных материалов различного волокнистого состава с применением ЧАС.

В разделе 3.1 с использованием термодинамических параметров дана оценка состояния системы «полимер-интенсификатор», определяющая изменение структуры полиэфирного волокна и позволяющая прогнозировать результаты процесса крашения.

По изотермам сорбции $C_{16}Br$ и $VzCl$ полиэфирным волокном из водных растворов при различных температурах (*рис. 1*) рассчитана движущая сила сорбционного процесса как разность стандартных химических потенциалов данных соединений в фазе волокна и в растворе в равновесном состоянии. Для определения значений теплового эффекта сорбции и изменения энтропии использованы графические зависимости, характеризующие стандартное химическое сродство ЧАС при крашении полиэфирного волокна (*рис. 2*).

Анализ полученных данных показал, что в исследуемом процессе изменение энтропии положительно ($\Delta S^\circ > 0$), что связано с увеличением подвижности молекул ЧАС и макромолекул полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в избыточном свободном объеме волокна в интервале температур 80-120 °С. Результаты эксперимента позволяют сделать вывод о том, что обработка полиэфирного волокна водным раствором ЧАС при температуре, превышающей температуру стеклования волокнообразующего полимера, приводит к изменению его надмолекулярной структуры с увеличением подвижности сегментов за счет колебательных и вращательных движений в аморфной фазе и в дефектных областях кристаллической фазы, которые содержат *гош*- и *транс*-конформационные звенья.

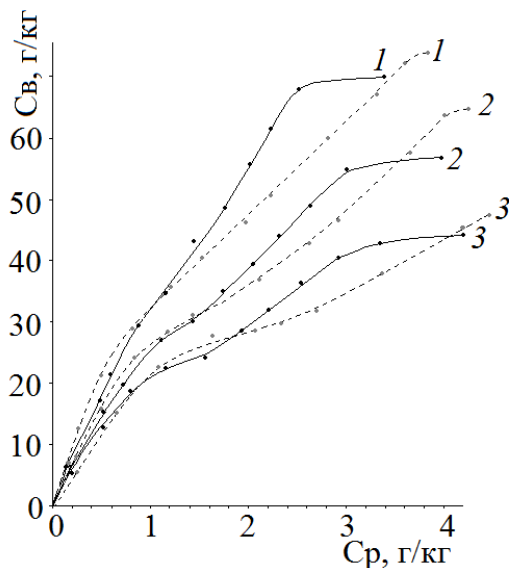


Рисунок 1 - Равновесные изотермы сорбции VzCl (пунктирная линия) и C₁₆Br (сплошная линия) при температуре, °C: 1 – 120; 2 – 100; 3 – 80

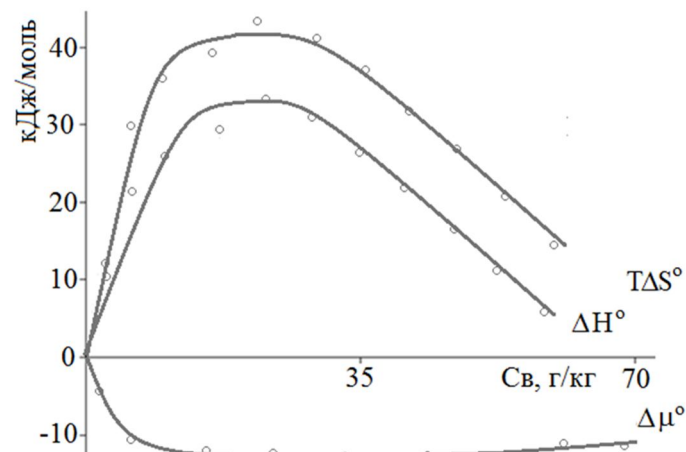
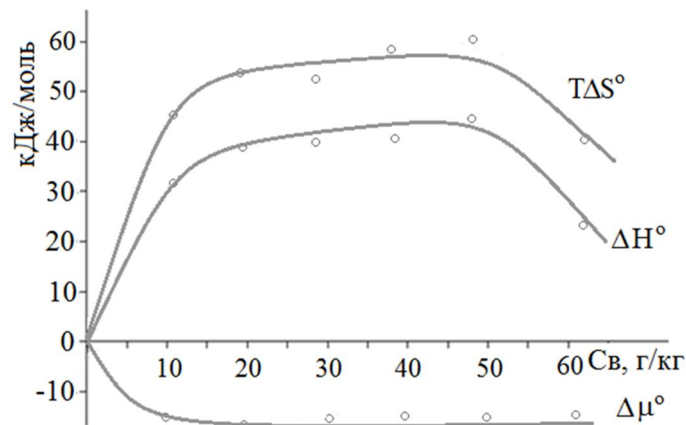


Рисунок 2 - Термодинамические параметры сорбции C₁₆Br (а) и VzCl (б)

С целью качественного анализа содержания звеньев *транс*- и *гош*-конформаций проведено сопоставление полос поглощения в ИК-спектрах в области 1445-1485 см⁻¹, обусловленных деформационными колебаниями метиленовых групп (рис. 3). Сравнение ИК-спектров полиэфирного волокна исходного и обработанного водными растворами VzCl и C₁₆Br, показало различие в структуре волокнообразующего полимера. Количественный анализ по оценке влияния ЧАС на надмолекулярную структуру полиэфирного волокна проведен с использованием метода РСА. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Анализ рентгенодифрактограмм полиэфирных волокон, обработанных в присутствии VzCl и C₁₆Br, свидетельствует о сохранении общего вида картины рассеяния рентгеновских лучей и увеличении степени кристалличности полимера в пределах 5 %, что говорит о трансформации только в аморфных областях, связанной с упорядочением структуры.

Закрепление ЧАС на ПЭТФ в аморфных областях может осуществляться за счет образования π-комплексов с карбонильной группой и ароматическим кольцом элементарного звена ПЭТФ. Электрофил не образует ковалентной связи с каким-либо атомом углерода ароматического кольца или кислорода >C=O-группы. Идет колебательное притягивание электронов, энергии для связывания

молекул через σ -комплекс недостаточно. π -Комплексы еще более укрепляются при внедрении электрофила в имеющиеся лакуны соседних полимерных цепей ПЭТФ (образуются сэндвичевские структуры). В результате образования π -комплексов ЧАС с элементарным звеном ПЭТФ разрушается надмолекулярная структура полимера и создаются условия для сорбции молекул воды и других молекул с полярной структурой (например, красителя) через образование водородных и ван-дер-ваальсовых связей.

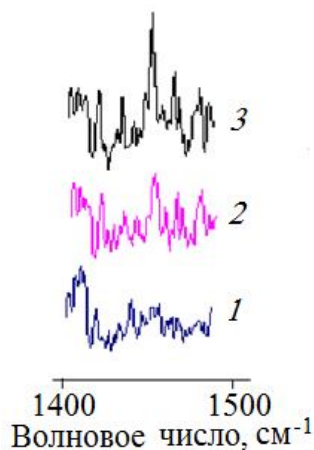


Рисунок 3 - ИК-спектры полиэфирного волокна: 1 – исходный образец, 2 – обработанный водным раствором $VzCl$, 3 – обработанный водным раствором $C_{16}Br$

Для получения дополнительной информации о характере влияния ЧАС на структуру полиэфирного волокна изучен процесс его термоокислительной деструкции. Установлено, что на первой стадии нагрева потеря массы волокна, связанная с удалением воды, для исходного образца составляет не более 0.8 %. Обработка водными растворами ЧАС усиливает гидрофильные свойства полиэфира, потеря массы возрастает до 1.5-3.0 %. Указанный характер изменения гидрофильных свойств полиэфирного волокна при обработке подтверждается также значениями сорбции (a) и интегральных теплот сорбции (q_t) паров воды (рис. 4, табл. 3). Выявленное повышение гидрофильности волокна (кривая 3) обусловлено присутствием на нем соли ($VzCl$), которая обладает гигроскопическими свойствами. Обработка субстрата

Таблица 2 - Влияние условий обработки полиэфирного волокна на нормализованную интенсивность рассеяния рентгеновских лучей кристаллитами ($I_{кр}^n$) и степень кристалличности (P) полимера

Условия обработки волокон	$I_{кр}^n$, имп/с	P , %
Без обработки	537	36
В присутствии $VzCl$	577	38
В присутствии $C_{16}Br$	596	40

Коэффициент вариации – 2.0 %

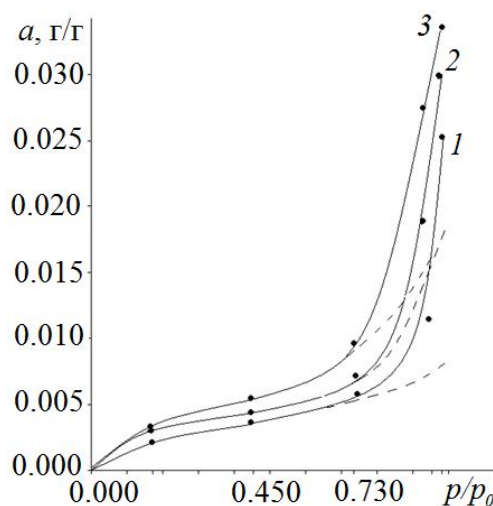


Рисунок 4 - Изотермы сорбции паров воды полиэфирным волокном по экспериментальным (сплошная линия) и расчетным (пунктирная линия) значениям. Образцы: 1 – обработанный ЧАС с промывкой, 2 – исходный, 3 – обработанный ЧАС без промывки

водным раствором $VzCl$ при $100\text{ }^{\circ}C$ с последующей промывкой (*кривая 1, рис. 4*) приводит к снижению сорбции насыщенного водяного пара в связи с повышением степени упорядоченности структуры.

Таблица 3 - Сорбция паров воды полиэфирным волокном

Образец	a_0 , г/г	E , Дж/моль	q_i , Дж/г
1	0.008	2760	2.34
2	0.010	2910	3.40
3	0.013	2960	3.97

Обработка ПЭ волокна водным раствором ЧАС позволяет сохранять физико-механические показатели волокнистого материала (*табл. 4*). В качестве сравнительного интенсифицирующего агента использовали салициловую кислоту – традиционный «переносчик» в процессах колорирования синтетических текстильных материалов. ЧАС в меньшей степени снижает показатели разрывной нагрузки (P) и относительного удлинения (ϵ) образцов полиэфирной ткани по сравнению с использованием салициловой кислоты с одновременным обеспечением сопоставимых, а в ряде случаев более высоких, значений интенсивности окраски по функции ГKM (K/S) и ровноты (ΔE).

Таблица 4 - Интенсивность окраски и физико-механические свойства ткани из полиэфирных волокон (основа/уток)

Образец	P , кН	ϵ , %	K/S	ΔE
Исходный	0.74/0.64	43/39		
Обработанный в присутствии салиц. кислоты				
- без красителя	0.67/0.61	32/30		
- с Disperse Red 1	0.66/0.60	34/32	6.7	1.9
- с Disperse Blue 26	0.65/0.59	33/32	3.2	2.1
Обработанный в присутствии $VzCl$				
- без красителя	0.70/0.62	41/36		
- с Disperse Red 1	0.70/0.62	41/35	7.5	0.6
- с Disperse Blue 26	0.69/0.61	41/35	3.6	0.8
Обработанный в присутствии $C_{16}Br$				
- без красителя	0.71/0.63	42/39		
- с Disperse Red 1	0.70/0.62	41/37	6.1	0.7
- с Disperse Blue 26	0.69/0.63	41/37	3.2	0.9

На *рис. 5* представлены зависимости, связывающие количественное содержание красителя на волокне (C_B) и в красильной ванне (C_P), а также кинетические кривые выбираемости дисперсных красителей полиэфирным волокном в присутствии ЧАС. Анализ линейных изотерм сорбции свидетельствует о диффузионном распределении красителя в субстрате.

На основании полученных зависимостей рассчитаны величины стандартного термодинамического сродства ($-\Delta\mu^{\circ}$) и из начального линейного участка зависимости $C_B(\sqrt{t})$ значения кажущегося коэффициента диффузии (D) дисперсных красителей при крашении полиэфирного волокна (*табл. 5*). Анализ полученных данных показывает, что введение в красильную ванну ЧАС повышает сродство дисперсных красителей с одновременным снижением скорости диффузии молекул красителя в свободном объеме волокнообразующего полимера.

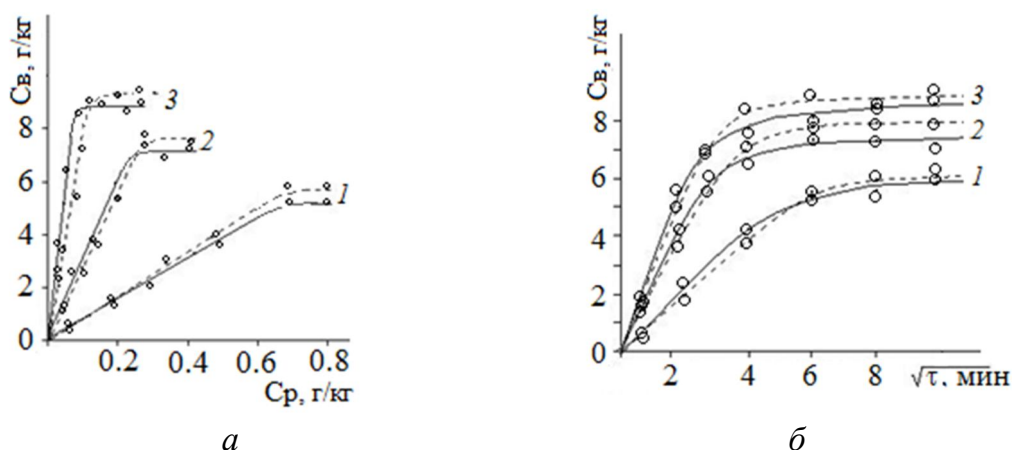


Рисунок 5 - Изотермы сорбции (а) и кинетические кривые выбирания дисперсных красителей полиэфирным волокном (б): сплошная линия – Disperse Red 1, пунктирная линия – Disperse Blue 26, 1 – без ЧАС, 2 – C₁₆Br, 3 – BzCl

Это связано с первоочередным распределением ЧАС на поверхности волокна и его насыщением дополнительным количеством функциональных групп, способных к физико-химическому взаимодействию с дисперсным красителем. Краситель не вытесняет ЧАС, а сорбируется на волокне, в том числе и с образованием связей с хлоридом или бромидом аммония.

Таблица 5 - Значения $-\Delta\mu^0$ и D дисперсных красителей по отношению при крашении полиэфирного волокна

Краситель	ЧАС	$-\Delta\mu, \text{Дж/моль}$	$D \cdot 10^{10}, \text{м}^2/\text{с}$
Disperse Red 1	-	7.177	6.42
	BzCl	16.506	1.09
	C ₁₆ Br	15.483	1.58
Disperse Blue 26	-	10.841	4.12
	BzCl	19.450	0.81
	C ₁₆ Br	18.307	0.96

Методом динамического рассеяния света установлено, что дисперсный краситель в водном растворе находится в виде ассоциатов со средним размером частиц 160 и 116 нм (соответственно для Disperse Red 1 и Disperse Blue 26). В водном растворе для системы «BzCl + краситель» выявлены частицы с размерами 445 и 221 нм при одновременном снижении доли индивидуальных частиц красителя и интенсификатора. Это позволяет сделать предположение о том, что в водном растворе дисперсный краситель в присутствии ЧАС имеет сложную сольватную оболочку из молекул ЧАС и воды. При этом интенсификатор (BzCl) взаимодействует с кислотными функциональными группами красителя и его гидрофобными фрагментами (ван-дер-ваальсовое взаимодействие), а молекулы воды локализованы вокруг основных ауксохромных групп. При повышении температуры размер агломератов красителя и интенсификатора увеличивается, а доля молекул BzCl и красителя приближается к нулевым значениям. Для того чтобы взаимодействие красителя с ЧАС протекало непосредственно на волокнистом субстрате, а не в красильном растворе, рекомендовано предусмотреть в технологическом режиме крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон периодическим способом введение дисперсии красителя через 10 мин после обработки водным раствором ЧАС.

Из-за высокой упорядоченности структуры и гидрофобности материалы на основе ПЭТФ обычно окрашивают по энергоемким технологиям. Исследования влияния температуры на процесс периодического крашения полиэфирной ткани дисперсными красителями показали возможность снижения температуры крашения до 95 °С в случае применения $VzCl$. С практической точки зрения, важно отметить, что предлагаемый интенсифицированный способ крашения обеспечивает получение окрасок с максимальными прочностными показателями (табл. 6).

Таблица 6 - Прочностные показатели окрасок полиэфирной ткани

Состав обрабатывающей ванны	Прочность окраски, балл		
	к стирке	к сухому трению	к светопогоде
Disperse Blue 26			
- $VzCl$ (95 °С)	5/5/5	5	5
- $C_{16}Br$ (100 °С)	5/5/5	5	5
Disperse Red 1			
- $VzCl$ (95 °С)	5/5/5	5	5
- $C_{16}Br$ (100 °С)	5/5/5	5	5

Интенсифицированная технология крашения полиэфирных материалов может быть реализована на существующем оборудовании без повышения давления и температуры.

В разделе 3.2 представлены результаты исследований по разработке технологии поверхностного окрашивания полипропиленовых волокон дисперсными красителями с использованием ЧАС как альтернативы их крашению в массе на стадии формования.

Для анализа структурных изменений получены и интерпретированы изотермы сорбции паров воды полипропиленовым волокном (рис. 6).

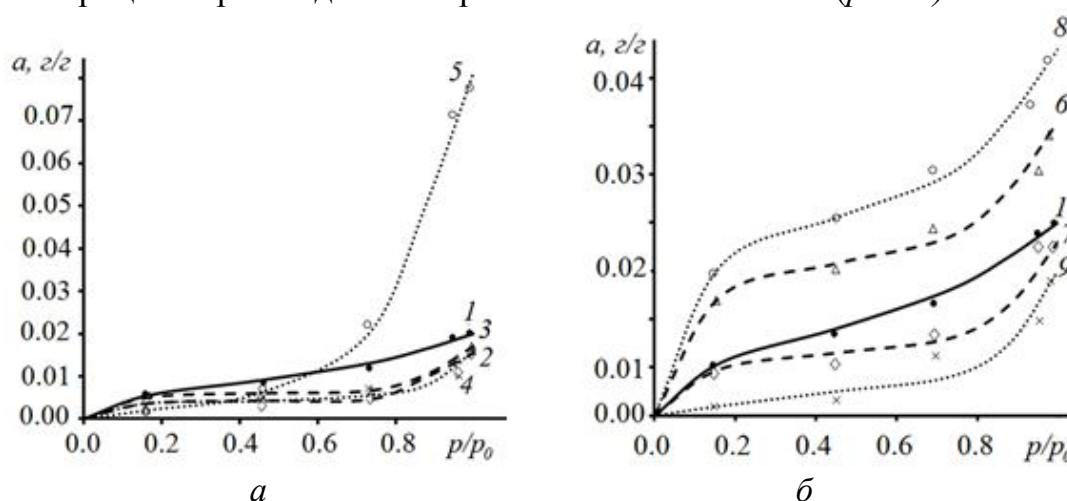


Рисунок 6 - Сорбция паров воды полипропиленовым волокном исходным (1) и обработанным водным раствором хлорида (а) или бромидом (б) аммония:

2, 3 – $VzC_{16}Cl$; 4, 5 – $VzCl$; 6, 7 – $C_{16}Br$; 8, 9 – $VzC_{12}Br$;
2, 4, 6, 8 – с промывкой; 3, 5, 7, 9 – без промывки

Установлено, что обработка хлоридами аммония не приводит к изменению влагопоглощения полипропиленового волокна. Из общей картины выделя-

ется кривая 5, соответствующая образцу, обработанному $VzCl$ без последующей промывки. Высокие значения сорбции паров воды в данном случае обусловлены гигроскопичностью соли $VzCl$. Увеличение влагопоглощения отмечается при обработке полипропиленового волокна бромпроизводными аммония с промывкой образцов. В данном случае гигроскопичность ЧАС невелика, и соли (бромиды аммония) удаляются с волокна при промывке, что доказано результатами элементного анализа.

Таким образом, основными факторами, влияющими на влагопоглощение полипропилена, являются химическая природа аниона ЧАС и десорбция соли после операций обработки субстрата.

Аналогичная закономерность наблюдается при определении сорбции дисперсного красителя полипропиленовым волокном (табл. 7). Максимальная сорбция красителя и, соответственно, интенсивность окраски полипропиленового волокна достигаются при крашении образца, обработанного водным раствором бромидов аммония с промывкой (до крашения). Использование с этой целью хлоридов аммония не дает аналогичного интенсифицирующего эффекта при крашении. Присутствие на волокне ЧАС во время крашения (образцы-2) препятствует сорбции красителя.

Таблица 7 - Концентрация красителя Disperse Blue 3 и интенсивность окрасок полипропиленового волокна

Номер образца (1 – с промывкой, 2 – без промывки)	$C^{кр}$, мг/г	K/S (529 нм)
Исходный	3.2	1.25
$VzC_{16}Cl-1$	3.1	1.56
$VzC_{16}Cl-2$	1.2	0.83
$VzCl-1$	3.5	1.85
$VzCl-2$	1.8	0.82
$C_{16}Br-1$	7.1	4.14
$C_{16}Br-2$	2.0	1.82
$VzC_{12}Br-1$	8.5	5.61
$VzC_{12}Br-2$	2.1	1.84

Более детальная информация о структурных изменениях полипропиленового волокна при обработке ЧАС получена с использованием методов термического анализа. В табл. 8 приведены параметры фазовых переходов полипропиленового волокна в режиме нагревания («плавление-разложение»).

Таблица 8 - Изменение термических свойств полипропиленового волокна в процессе нагревания

ЧАС	Плавление				Разложение		
	$T_{н}$, °C	$T_{к}$, °C	$T_{пл}$, °C	M^* , °C	$T_{н}$, °C	$T_{к}$, °C	Δm^* , %
-	144.2	181.5	167.5	25.18	420.7	458.8	92.5
$VzCl$	147.4	171.8	160.9	18.38	396.2	462.3	99.6
$VzC_{16}Cl$	140.5	168.7	160.3	22.36	415.4	465.4	96.2
$C_{16}Br$	137.3	160.2	152.2	16.29	443.1	461.1	86.3
$VzC_{12}Br$	139.1	159.7	151.4	14.74	430.0	465.6	75.1

* $T_{н}$ и $T_{к}$ – начальная и конечная температуры фазового перехода, M – полуширина пика, Δm – потеря массы образца при $T_{к}$.

Отмечено, что для образцов, обработанных ЧАС, эндотик плавления характеризуется более узким интервалом температур. Наиболее узкий пик выявлен для образца, обработанного $VzC_{12}Br$ (соединение с бензольным кольцом и

объемным анионом). Это говорит о более высокой однородности структуры полимера, что служит причиной меньшей потери массы образца.

Все образцы полипропиленового волокна, обработанные водными растворами ЧАС, характеризуются пониженными значениями температуры плавления. На *рис. 7а* показано, что для необработанного образца формирование надмолекулярной структуры в аморфной области происходит при 112 °С. Для образцов, обработанных ЧАС, максимум экзотермического пика кристаллизации наблюдается при 109-106 °С. Термограммы второго плавления (*рис. 7б*) показывают такое же изменение температуры плавления. Для исходного образца волокна максимум эндотермического пика соответствует 173 °С, для обработанного ЧАС температура плавления снижается при применении хлоридов аммония на 8 °С, бромидов – на 16-17 °С.

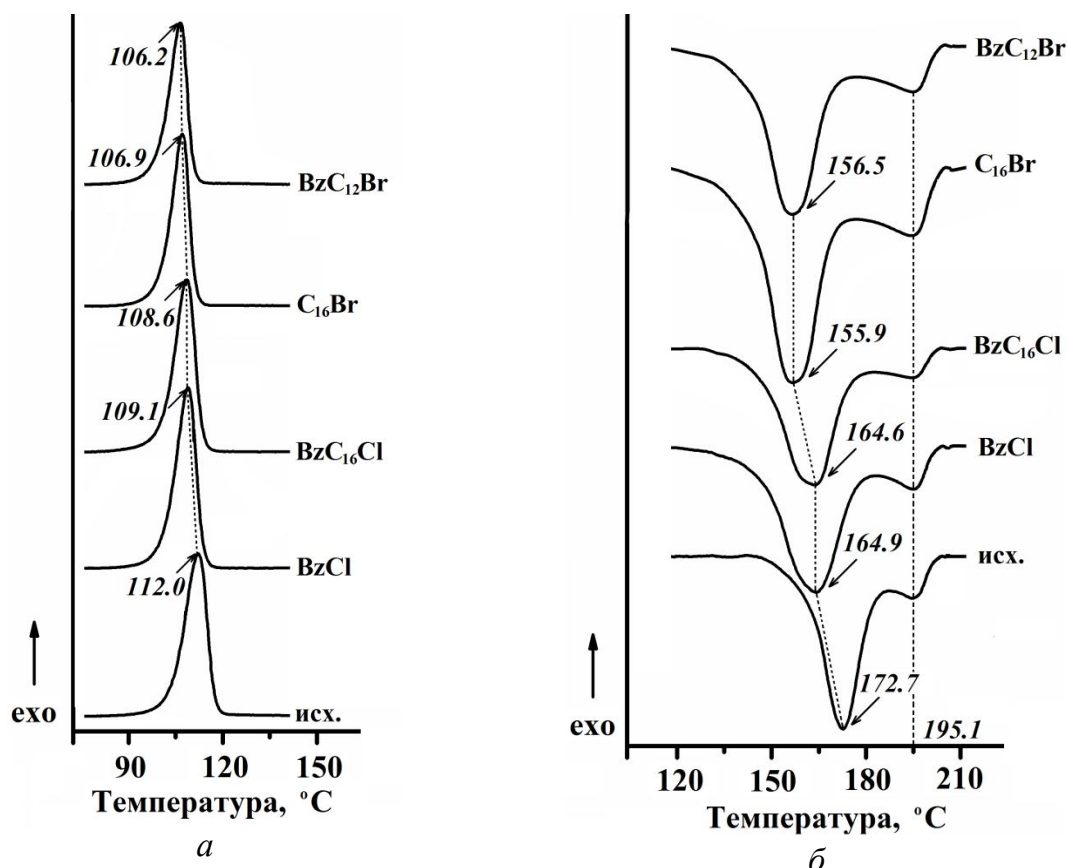


Рисунок 7 - Кристаллизация (а) и второе плавление (б) исходного и обработанного полипропиленового волокна

Известно, что более низкими температурами плавления обладает полипропилен с высоким содержанием β - или γ -фазы. С целью определения наличия или отсутствия фазовых превращений структуры полипропилена в процессе обработки ЧАС, использован метод РСА, который показал (*рис. 8а*), что все исследованные образцы (исходные и обработанные) имеют идентичную кристаллическую структуру моноклинной сингонии. Во всех случаях наблюдаются три интенсивных брэгговских пика в области $2\theta < 20^\circ$. Рефлексы, характерные для параметров решетки β - и γ -фаз, не проявляются. Сохранение структуры изотактического полипропилена подтверждаются данными ИК-спектроскопии (*рис. 8б*).

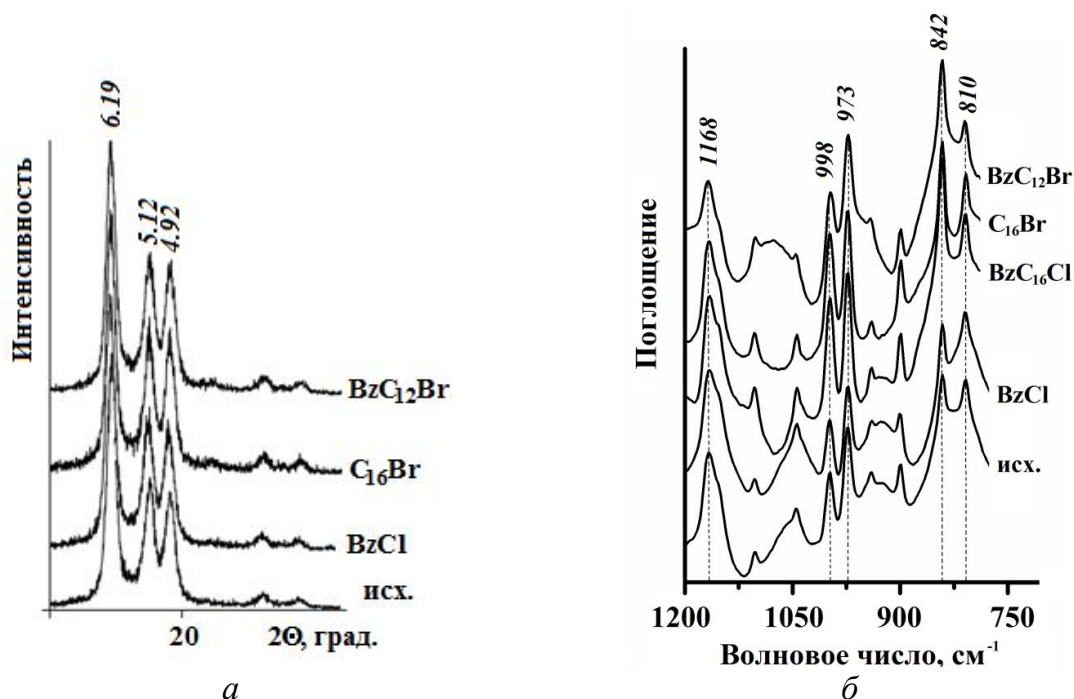


Рисунок 8 - Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) полипропиленового волокна

Можно предположить, что снижение температур плавления и кристаллизации обусловлено тем, что ЧАС является пластификатором при плавлении полипропилена. Для проверки этого предположения получены термограммы, представленные на рис. 9. Анализ термограмм показывает наличие помимо эндопиков, соответствующих плавлению и разложению полипропилена, двух небольших эндопиков, соответствующих плавлению и разложению аммониевой соли $C_{16}Br$ (кривая 4). При этом максимум пика плавления полимера сохраняется на уровне температуры плавления исходного волокна (кривая 1). На кривой 2 отсутствуют тепловые эффекты, наблюдающиеся при нагревании $C_{16}Br$, а температура плавления полипропилена смещается в область низких температур. Следовательно, снижение температур плавления и кристаллизации не связано с пластифицирующим действием ЧАС в условиях плавления волокна.

Данные ДСК, РСА и ИК-спектроскопии показали, что посредством обработки водными растворами ЧАС в сочетании с тепловым воздействием можно повысить сорбционную активность полипропиленового волокна за счет изме-

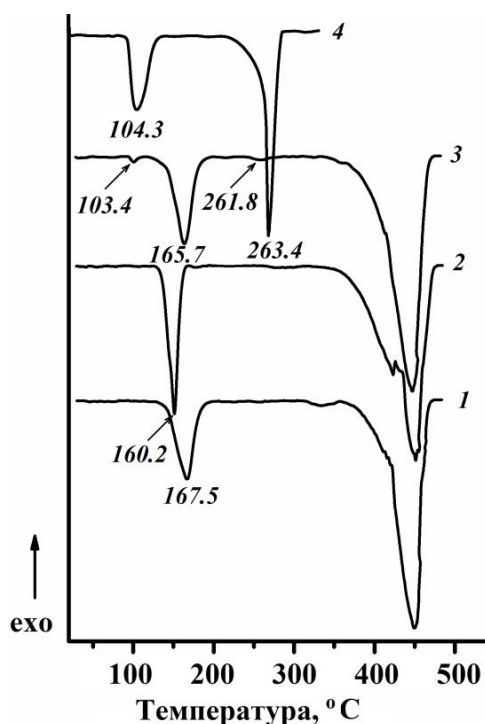


Рисунок 9 - Термограммы полипропиленового волокна.

Образцы: 1 – исходный, 2 – обработанный $C_{16}Br$ и промытый, 3 – обработанный $C_{16}Br$ без промывки, 4 – $C_{16}Br$

нения его аморфно-кристаллической структуры с сохранением моноклинной α -фазы изотактического полипропилена. При этом из ряда исследуемых ЧАС максимальное влияние оказывает соединение VzC_{12}Br .

Механизм действия ЧАС при тепловой обработке полипропиленового волокна в водном растворе состоит в следующем: катион аммониевой соли с ароматическим и длинным алифатическим углеводородными радикалами в совокупности с объемным анионом, сорбируясь в аморфных областях полимера, вызывают переориентацию макромолекул полимерных цепей с увеличением свободного объема полимера. После удаления соли создаются благоприятные условия для активной сорбции молекул дисперсного красителя и воды. Как следствие этого, цветовые показатели окрасок полипропиленового волокна дисперсными красителями находятся на высоком уровне (табл. 9).

Таблица 9 - Цветовые характеристики окрасок полипропиленового волокна дисперсными красителями

Интенсификатор	Характеристика цвета в цветовом пространстве CIELab			Коэффициент отражения $R, \%$	Интенсивность окраски K/S
	L	a	b		
Disperse Blue 3					
без ЧАС	60.43	-2.84	-20.19	23.42	1.25
VzC_{16}Cl	57.07	-2.43	-21.91	18.33	1.82
VzC_{12}Br	53.72	-2.69	-19.98	18.20	1.84
C_{16}Br	51.23	-2.54	-20.06	18.17	1.85
Disperse Red 60					
без ЧАС	58.43	33.86	-1.94	13.54	2.70
VzC_{16}Cl	48.60	32.98	-1.70	9.78	4.15
VzC_{12}Br	42.97	33.05	-1.73	7.58	5.62
C_{16}Br	40.87	33.12	-1.72	7.50	5.65
Disperse Blue79					
без ЧАС	52.34	-0.72	-10.48	20.18	1.56
VzC_{16}Cl	42.37	-0.76	-10.38	10.69	3.73
VzC_{12}Br	35.49	-0.67	-9.88	7.58	5.62
C_{16}Br	32.96	-0.69	-9.81	6.87	5.75
Disperse Black 4					
без ЧАС	44.67	16.23	9.12	30.03	0.82
VzC_{16}Cl	38.26	16.18	9.23	10.21	3.96
VzC_{12}Br	31.02	16.03	8.94	6.08	8.00
C_{16}Br	31.56	15.88	8.72	6.83	5.92

При исследовании процесса поверхностного окрашивания полипропиленового волокна дисперсными красителями в присутствии ЧАС осуществлен анализ изотерм и кинетических кривых сорбции красителя Disperse Blue 3 на указанном субстрате (рис. 10).

Установлено, что в области низких равновесных концентраций красителя все изотермы сорбции имеют линейный характер, что свидетельствует о диффузионном распределении красителя в волокнистом субстрате.

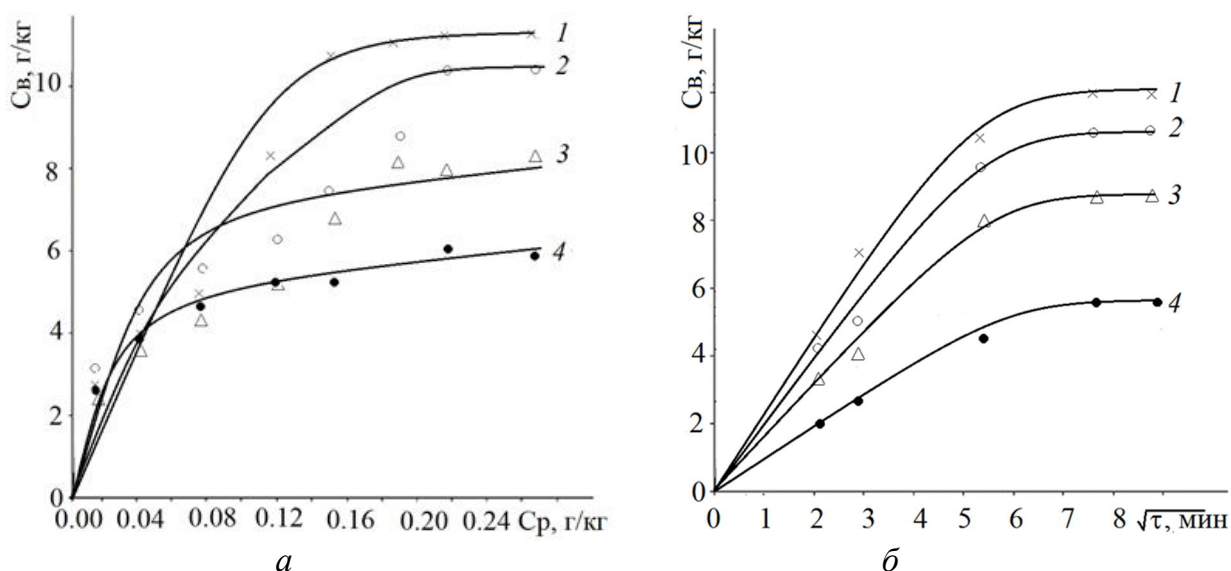


Рисунок 10 - Сорбция (а) и кинетика выщирания (б) красителя Disperse Blue 3 полипропиленовым волокном: 1 – $VzC_{12}Br$, 2 – $VzC_{16}Cl$, 3 – $C_{16}Br$, 4 – без ЧАС

Таким образом, использование ЧАС в качестве интенсификаторов позволяет повысить величину стандартного термодинамического сродства дисперсных красителей к полипропиленовому волокну с увеличением их количественного содержания на субстрате в 1.5-2.0 раза (с 5.45 до 8.32-11.80 г/кг волокна). Вместе с тем, применение ЧАС при крашении полипропиленового материала по периодическому способу вызывает тормозящий эффект на внутреннюю диффузию красителя (табл. 10).

Таблица 10 - Значения $\Delta\mu^\circ$ и D красителя Disperse Blue 3 при крашении полипропиленового волокна

Интенсификатор	$\Delta\mu^\circ$, кДж/моль	$D \cdot 10^{11}$, см ² /с
-	9.37	11.9
$VzC_{12}Br$	14.28	5.56
$VzC_{16}Cl$	13.32	8.03
$C_{16}Br$	12.23	8.50

На основании исследований, проведенных в разделе 3.2, разработана технология периодического крашения материалов из полипропиленовых волокон из водных дисперсий с применением в качестве интенсификаторов ЧАС.

В разделе 3.3 представлены результаты исследования по разработке интенсифицированной технологии крашения текстильных материалов из полиамидных волокон. В связи с известными трудностями окрашивания таких волокон, связанных с получением неравномерных окрасок кислотными красителями, проведена предварительная оценка влияния ЧАС на колористические и прочностные показатели окрасок (табл. 11). Экспериментально установлено, что использование ЧАС [$VzCl$, $(C_2H_5)_4NBr$] позволяет получить интенсивные и устойчивые к мокрым обработкам окраски на капроновой ткани при значениях рН красильной ванны в интервале 3.5-6.5. Показано, что для хорошевыравнивающих красителей возможна замена кислотного агента – серной кислоты на уксусную кислоту или сульфат аммония, а для средневыравнивающих красителей – уксусной кислоты на сульфат аммония. Интенсификации фиксации анионов кислотных красителей на протонированных аминогруппах полиамидного

волокна способствует выделение в красильном растворе H^+ в результате гидролиза ЧАС (табл. 12).

Таблица 11 - Показатели интенсивности и прочности окрасок полиамидной ткани, окрашенной кислотными красителями в присутствии ЧАС

Кислотный агент	ЧАС	$R, \%$	K/S	Прочность к стирке
Acid Orange 19				
Серная кислота	-	14.32	2.57	4/5/5
Уксусная кислота	BzCl	13.71	2.72	4.5/5/5
	$(C_2H_5)_4NBr$	14.03	2.64	4/5/5
	BzC ₁₆ Cl	24.50	1.16	4/5/5
	C ₁₆ Br	22.09	1.38	4/5/5
Сернокислый аммоний	BzCl	15.28	2.34	4.5/5/5
Кислотный алый 4Ж				
Уксусная кислота	-	3.41	13.72	5/5/5
Сернокислый аммоний	-	3.62	12.31	5/4/5
	BzCl	3.19	14.64	5/5/5
	C ₁₆ Br	12.89	2.94	5/5/5
	$(C_2H_5)_4NBr$	3.68	12.53	5/4/5
	BzC ₁₆ Cl	7.60	5.62	5/5/5
Acid Black 24				
Сернокислый аммоний (с сульфатом натрия)	-	3.91	11.84	5/5/5
Сернокислый аммоний (без сульфата натрия)	-	4.60	9.89	5/5/5
	BzCl	3.70	12.53	5/5/5
	C ₁₆ Br	14.01	2.64	5/5/5
	$(C_2H_5)_4NBr$	5.02	9.02	5/5/5
	BzC ₁₆ Cl	10.78	3.68	4/4/5

Так как значения pH красильного раствора в процессе крашения приближаются к показателям нейтральной среды и по окончании окрашивания

составляют 6.3-6.7, гидролитической кислотной деструкции полиамидного волокна не наблюдается, и окрашенный материал сохраняет механическую прочность (рис. 11).

Таким образом, интенсифицированная технология колорирования полиамидных текстильных материалов с использованием ЧАС и кислотных красителей позволяет решить проблему формирования интенсивных, ровных и прочных окрасок с сохранением физико-механических показателей окрашенного материала.

Таблица 12 - Зависимость pH от концентрации водных растворов ЧАС

ЧАС	Концентрация, н.				
	0.015	0.025	0.05	0.15	0.25
BzCl	6.18	6.07	5.97	5.57	5.15
$(C_2H_5)_4NBr$	6.15	6.05	5.85	5.38	5.04

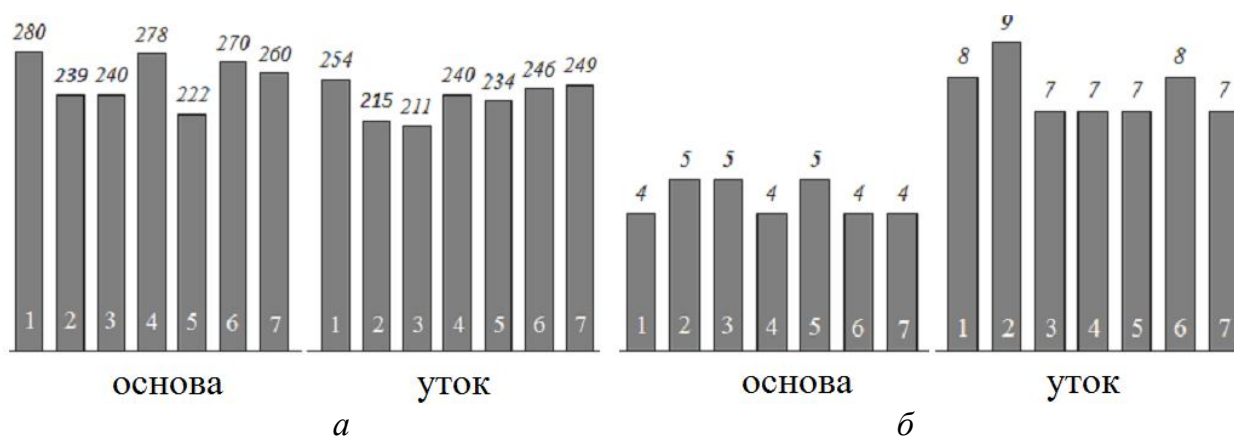


Рисунок 11 - Показатели разрывной нагрузки (а) и относительного удлинения (б) исходной (1) и окрашенной (2-7) капроновой ткани: 2 – Acid Orange 19, уксусная кислота, $VzCl$; 3 – Acid Orange 19, уксусная кислота, $(C_2H_5)_4NBr$; 4 – Acid Orange 19, сульфат аммония, $VzCl$; 5 – кислотный алый 4Ж, уксусная кислота, $VzCl$; 6 – кислотный алый 4Ж, сульфат аммония, $(C_2H_5)_4NBr$; 7 – кислотный алый 4Ж, сульфат аммония, $VzCl$

В разделе 3.4 изучена возможность построения совмещенной технологии крашения и биостойкой отделки целлюлозных материалов при применении активных красителей и ЧАС.

Оценка интенсифицирующего эффекта ЧАС для указанного процесса позволила сделать вывод о том, что введение соли аммония в красильную ванну приводит к увеличению сорбции активных красителей целлюлозным волокном (рис. 12). Анализ полученных зависимостей позволяет расположить ЧАС по интенсифицирующей способности: $VzC_{16}Cl > VzC_{12}Br > C_{16}Br > VzCl$. Выраженные максимумы на изотермах сорбции $VzC_{16}Cl$ и $C_{16}Br$ объясняются мицеллообразованием. Для интенсификаторов $VzC_{12}Br$ и $VzCl$ с более высокими значениями ККМ отсутствуют максимумы сорбционной кривой.

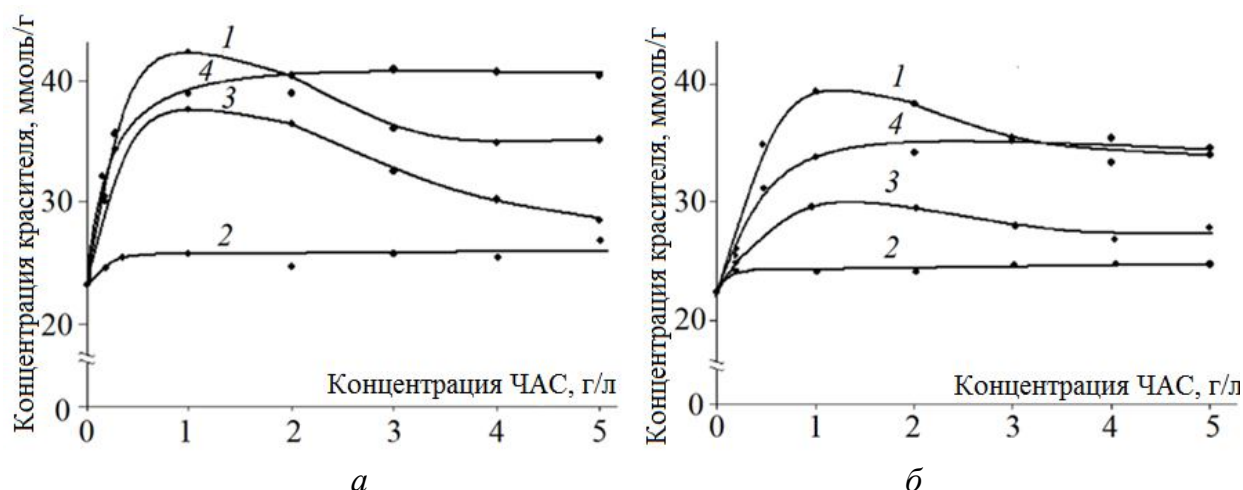


Рисунок 12 - Зависимости сорбции активных красителей хлопковым волокном от концентрации ЧАС: а – Reactive blue 13, б – Reactive red 35, 1 – $VzC_{16}Cl$, 2 – $VzCl$, 3 – $C_{16}Br$, 4 – $VzC_{12}Br$

Соли $BzC_{16}Cl$ и $BzC_{12}Br$ имеют относительно невысокую температуру плавления (ниже $100\text{ }^{\circ}C$) и как соединения в форме органических солей с азотсодержащими катионами относятся к ионным жидкостям. При сольватации целлюлозного волокна ионной жидкостью происходит разрыв межмолекулярных водородных связей в полимере, и анионы ЧАС образуют водородные связи с протонсодержащими группами целлюлозы с сохранением прочной связи с азотсодержащим катионом. Последний не вступает во взаимодействие с гидроксильными группами целлюлозы из-за стерических затруднений, но препятствует восстановлению водородных связей между полимерными цепями. Наличие подобного механизма взаимодействия ЧАС и целлюлозного волокна создает условия для активизации процесса сорбции активных красителей и повышения степени их ковалентной фиксации, что подтверждается полученными экспериментальными данными (табл. 13).

Максимальные значения степени ковалентной фиксации активных красителей целлюлозным волокном достигается при использовании $BzC_{16}Cl$ и $BzC_{12}Br$, что хорошо согласуется с приведенным выше рядом интенсифицирующей активности ЧАС.

Таблица 13 - Количество активного красителя, ковалентно связанного с целлюлозой

ЧАС	Количество активного красителя на волокне, [ммоль/г]	
	Reactive blue 13	Reactive red 35
-	18.54	20.47
$BzC_{16}Cl$	25.31	28.49
$BzCl$	19.00	21.06
$C_{16}Br$	18.84	20.39
$BzC_{12}Br$	24.09	27.69

Одной из проблем применения активных красителей является их склонность к гидролизу с переходом в инактивированную форму, что приводит к накоплению гидролизованых форм красителя в сточных водах. Применение рекомендуемых ЧАС позволяет повысить выбираемость красителей волокном до 78-98 % (рис. 13), что резко сокращает количество десорбированного красителя при промывке окрашенного материала и, соответственно, его поступление в сточные воды.

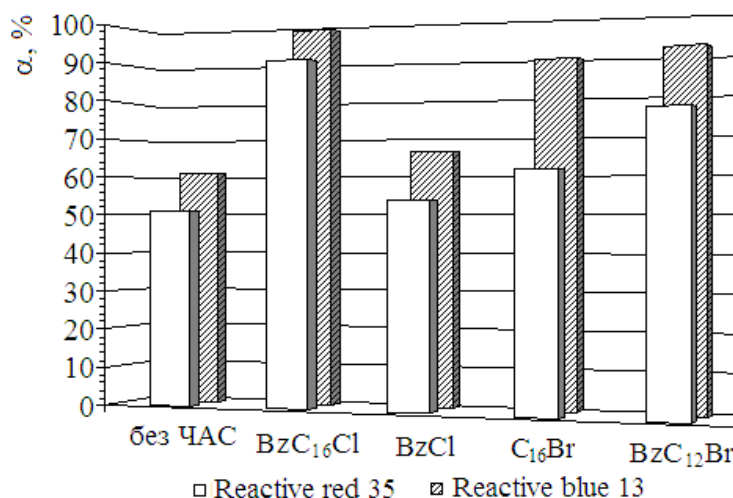


Рисунок 13 - Влияние ЧАС на выбираемость активных красителей при крашении целлюлозного материала

Использование интенсификаторов $VzC_{16}Cl$ и $VzC_{12}Br$ позволяет улучшить колористические и прочностные показатели окрасок хлопкового волокна, окрашенного активными красителями (табл. 14).

Таблица 14 - Цветовые характеристики и устойчивость окрасок хлопкового волокна

Активные красители	Интенсивность окраски		Прочность, балл	
	<i>K/S</i>	<i>L</i>	к стирке	к трению
Reactive Blue 13				
без ЧАС	0.76	70.22	5/5/5	5
$VzC_{16}Cl$	2.04	55.36	5/5/5	5
$VzC_{12}Br$	2.02	57.21	5/5/5	5
Reactive Red 35				
без ЧАС	0.70	71.82	5/5/5	4.5
$VzC_{16}Cl$	2.96	55.43	5/5/5	5
$VzC_{12}Br$	2.90	57.12	5/5/5	5

Экспериментально доказано, что указанный интенсифицирующий эффект проявляется только в случае последовательного введения интенсификатора и активного красителя в обрабатывающую ванну (табл. 15).

Данные табл. 16 позволяют проследить интенсифицирующий эффект предварительной обработки хлопчатобумажной пряжи водным раствором $VzC_{16}Cl$ при 40 °С в течение 10 мин при реализации различных технологических способов крашения активными красителями разного химического строения.

Физико-механические показатели окрашенной хлопчатобумажной пряжи по предлагаемой технологии сохраняются на уровне неокрашенного материала. Величины разрывной нагрузки и относительного удлинения образцов составляют: $P_{отн}=11.26$ сН/текс, $\Delta\varepsilon=11.82$ % (без обработки); $P_{отн} = 11.25$ и 11.06 сН/текс, $\Delta\varepsilon = 11.84$ и 11.88 % (интенсификатор $VzC_{16}Cl$, активный краситель Reactive Blue 13 или Reactive Red 35, соответственно).

Таблица 15 - Цветовые характеристики хлопчатобумажной пряжи периодическим способом

Режим	Интенсивность		Характеристика цвета		
	<i>R</i> , %	<i>K/S</i>	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Reactive blue 13 (моноклортриазиновый)					
Крашение без ЧАС	62.30	0.11	60.24	3.90	-26.07
Одновременное введение $VzC_{16}Cl$ и красителя	78.02	0.03	70.04	4.07	-27.34
Введение красителя через 10 мин после $VzC_{16}Cl$	24.51	1.16	41.15	3.87	-25.82
Reactive red 35 (винилсульфоновый)					
Крашение без ЧАС	69.53	0.07	68.12	35.5	-19.68
Одновременное введение $VzC_{16}Cl$ и красителя	85.17	0.02	72.30	37.8	-22.02
Введение красителя через 10 мин после $VzC_{16}Cl$	17.23	1.99	42.56	36.7	-21.13

Таблица 16 - Цветовые характеристики хлопчатобумажной пряжи, окрашенной активными красителями разными способами

Технология крашения			Характеристика окраски		
Способ крашения	Краситель	Обработка $BzC_{16}Cl$	$R, \%$	K/S	L
Плюсовочно-проявительный	Reactive blue 13	-	76.62	0.04	68.42
		+	20.33	1.56	36.48
	Reactive red 35	-	72.64	0.05	70.46
		+	14.75	2.48	39.63
Плюсовочно-роликовый	Reactive blue 13	-	76.58	0.04	68.53
		+	20.07	1.60	36.61
	Reactive red 35	-	50.04	0.25	57.56
		+	14.63	2.50	38.84
Однофазный непрерывный с запариванием	Reactive blue 13	-	41.60	0.41	49.41
		+	24.56	1.16	38.87
	Reactive red 35	-	67.11	0.08	67.23
		+	18.50	1.79	35.21

Проведена оценка биоактивных свойств ЧАС с целью создания совместной технологии крашения активными красителями и биостойкой отделки целлюлозных текстильных материалов. Экспериментально установлено, что обработка хлопчатобумажной пряжи ЧАС ($BzC_{16}Cl$) приводит к повышению ее биостойкости (табл. 17).

Таблица 17 - Влияние ЧАС на интенсивность роста плесневых грибов на хлопчатобумажной пряже, окрашенной активными красителями

Краситель, этапы крашения	Рост плесневых грибов*		
	A	B	C
Reactive red 35			
Крашение без обработки ЧАС	5	5	2
Обработка ЧАС, промывка, крашение	3	2	1
Обработка ЧАС, крашение	1	2	0
Reactive blue 13			
Крашение без обработки ЧАС	5	5	2
Обработка ЧАС, промывка, крашение	3	1	1
Обработка ЧАС, крашение	2	1	0

* А, В, С – разные способы тестирования. Подробное описание методик приведено в диссертации.

Пряжа, необработанная ЧАС перед процессом крашения, менее устойчива к действию микроорганизмов, что проявляется в «заселении» более 50 % поверхности плесневыми грибами (штамм *Chaetomium globosum*). Крашение с использованием ЧАС существенно повышает устойчивость волокнистого материала к действию плесневых грибов, снижает интенсивность их роста. В отдельных случаях выявлено лишь незначительное развитие грибов на отдельных нитях в структуре пряжи и зафиксированы зоны ингибирования роста грибов вокруг образца.

Максимальным эффектом устойчивости к плесневым грибам обладают образцы хлопчатобумажной пряжи, окрашенные активными красителями с применением ЧАС без операции промежуточной промывки.

Таким образом, результаты, представленные в разделе 3.4, подтверждают возможность реализации совмещенной технологии крашения и биостойкой отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов активными красителями за счет применения ЧАС.

В разделе 3.5 дана оценка экотоксикологической безопасности ЧАС, основанная на ингибировании флуоресценции культуры водорослей *Chlorella Vulgaris* при инкубации в водных растворах ЧАС в течение 1 и 24 ч (рис. 14).

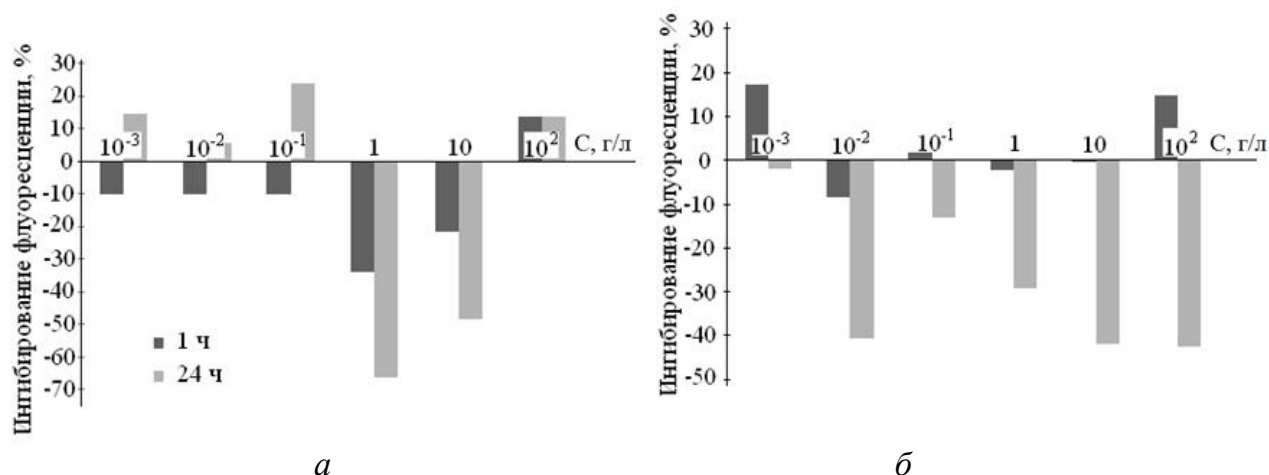


Рисунок 14 - Ингибирование флуоресценции культуры водорослей *Chlorella Vulgaris* в водных растворах $C_{16}Br$ (а) и $VzCl$ (б)

Установлено, что значения среднеэффективных концентраций, вызывающих гибель более 50 % тест-объектов, превышает 100 г/л, что существенно выше рекомендуемых концентраций ЧАС при реализации разработанных технологий.

С целью идентификации продуктов возможного химического превращения соединений $C_{16}Br$ и $VzCl$ в процессе крашения, проведен анализ остаточных красильных ванн методами газовой хроматографии и ИК-спектроскопии. Анализ хроматограмм устанавливает при нагревании растворов, содержащих ЧАС, выше 250 °С следующие компоненты: бензилхлорид и диэтилбензиламин для $VzCl$; цетилбромид и диметилцетиламин – для $C_{16}Br$. Существенных различий при анализе исходных и отработанных растворов ЧАС не обнаружено, продукты их возможных превращений в условиях эксперимента не выявлены. Результаты ИК-спектроскопии показал сохранение аммониевой структуры $C_{16}Br$ и $VzCl$ в условиях обработки.

В результате предложены интенсификаторы на основе ЧАС, которые не представляют опасности для человека и окружающей среды.

В главе 4 представлены разработанные технологические режимы интенсифицированных процессов колорирования текстильных материалов, четыре из которых в обобщенном виде приведены в табл. 18.

Таблица 18 - Основные характеристики разработанных интенсифицированных технологий колорирования текстильных материалов

Текстильный материал на основе волокна	ЧАС, г/л	Способ крашения	Достигнутые преимущества
полиэфирного	BzCl, 1.0	периодический (95 °С)	температура не выше 100 °С, безопасность интенсификаторов
полипропиленового	BzC ₁₂ Br, 1.0	периодический (стадия промеж. промывки)	крашение из водных растворов, сохранение структуры и свойств полимера
полиамидного	(C ₂ H ₅) ₄ NBr, 0.8-1.0	периодический	интенсивные и равномерные окраски при сохранении прочности волокна
целлюлозного	BzC ₁₂ Br, 1.0	плюсовочно-проявит.	низкое содержание красителя в стоках, биостойкость материала

Дана оценка технико-экономической эффективности и экологической безопасности созданных технологий крашения.

В приложении к диссертации содержатся акты испытаний и внедрения разработанных технологий.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Выявлена актуальность и перспективность решения задачи поиска низкотоксичных химических соединений, повышающих эффективность крашения синтетических волокнистых материалов. Доказан высокий интенсифицирующий эффект четвертичных аммониевых солей (хлоридов бензилдиметилгексадециламмония и триэтилбензиламмония, бромидов триметилгексадециламмония и бензилдиметилдодециламмония) в процессах крашения текстильных материалов из натуральных и химических волокон.

2. Показано, что введение в красильную ванну бромида триметилцетиламмония или хлорида бензилдиметилгексадециламмония при крашении полиэфирного волокна приводит к повышению химического сродства дисперсных красителей и снижению их внутренней диффузии. Обработка полиэфирного волокна водными растворами четвертичных аммониевых солей при $99 \pm 1^\circ\text{C}$ оказывает пластифицирующее действие на аморфные зоны полиэтилентерефталата, обеспечивающее увеличение подвижности сегментов макромолекул и упорядочение структуры полимера.

3. Определение термодинамических параметров процесса сорбции четвертичных аммониевых солей полиэфирным волокном показало рост энтропии системы, обусловленный увеличением подвижности интенсификатора и макромолекулярных цепей в свободном объеме аморфных областей волокнообразующего полимера. Механизм интенсифицирующего действия четвертичной аммониевой соли при крашении полиэфирного волокна дисперсными красителями состоит в образовании π -комплексов между катионными (аммониевыми) группами интенсификатора и ароматическими кольцами и карбонильными группами полиэтилентерефталата в условиях крашения.

4. Установлено, что на сорбционные свойства полипропиленового волокна при его обработке водными растворами четвертичных аммониевых солей в большей степени влияет природа аниона этих солей. Сорбционные свойства полипропиленового субстрата увеличиваются в результате изменения его аморфно-кристаллической структуры при сохранении моноклинной α -фазы изотактического полимера. Четвертичная аммониевая соль, сорбируясь в аморфных областях, вызывают переориентацию макромолекул полимерных цепей и увеличивают свободный объем полимера. После удаления соли создаются благоприятные условия для сорбции дисперсного красителя и воды.

5. Показана возможность использования хлорида бензилтриэтиламмония и бромида тетраметиламмония в качестве интенсификаторов крашения полиамидной ткани на основе поликапроамида кислотными красителями с хорошей и средней выравнивающей способностью. При этом не требуется применения в качестве кислотного агента серной и уксусной кислот, что позволяет сохранять физико-механические свойства полиамидного волокна с одновременным получением окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями.

6. Обоснована целесообразность применения хлорида бензилдиметилгексадециламмония и бромида бензилдиметилдодециламмония в качестве интенсификаторов крашения текстильных материалов из целлюлозных волокон активными красителями. Указанные соли увеличивают сорбцию и степень ковалентной фиксации моноклотриазиновых и винилсульфоновых активных красителей на целлюлозном волокне. Механизм интенсифицирующего действия аммониевых солей обусловлен, сольватирующим действием четвертичных аммониевых солей по отношению к целлюлозе.

7. С учетом специфических свойств четвертичных аммониевых солей разработана совмещенная технология крашения хлопчатобумажной пряжи активными красителями с одновременным приданием окрашенному материалу устойчивости к действию плесневых грибов. Доказана возможность получения на хлопковом текстильном материале окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями при сохранении физико-механических свойств волокна в условиях реализации периодического, полунепрерывного и непрерывного способов крашения активными красителями.

8. На основании проведенных исследований разработаны интенсифицированные технологии крашения текстильных материалов из синтетических и натуральных волокон красителями различных классов с применением четвертичных аммониевых солей. Результаты промышленных испытаний подтвердили высокие показатели колористической отделки и безопасности технологий для человека и окружающей среды. Созданные процессы рекомендованы к практическому применению текстильными предприятиями и фирмами для выпуска высококачественной и конкурентоспособной отечественной текстильной продукции.

Список основных опубликованных работ автора по теме диссертации Статьи в журналах, включенных в «Перечень...» ВАК РФ

1. Михайловская, А. П. О механизме взаимодействия катионных поверхностно-активных веществ с полиэфирным волокном / А. П. Михайловская, М. В. Горюнова, В. А. Иванов, А. М. Киселев // Технология текстильной промышленности серии Известия вузов, 2011. – № 1 – С. 57-61.
2. Михайловская, А. П. Использование четвертичных аммониевых соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, А. М. Киселев // Технология легкой промышленности серии Известия вузов, 2011. – № 1. – С. 57-61.
3. Михайловская, А. П. Поведение полиэфирных волокон в водных растворах четвертичных аммониевых соединений / А. П. Михайловская // Технология легкой промышленности серии Известия вузов, 2012. – № 3. – С. 26-29.
4. Михайловская, А. П. Взаимодействие дисперсных красителей с четвертичными аммониевыми соединениями в процессах колорирования полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. В. Горюнова, А. М. Киселев // Химическая технология, 2013. – № 5. – С. 304-307.
5. Михайловская, А. П. Крашение хлопчатобумажных текстильных материалов активными красителями в присутствии четвертичных аммониевых солей / А. П. Михайловская, М. С. Калугина // Технология легкой промышленности серии Известия вузов, 2014. – № 3. – С. 33-35.
6. Михайловская, А. П. Оценка интенсифицирующего эффекта четвертичных аммониевых солей в процессе крашения целлюлозных материалов активными красителями / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. С. Калугина, А. М. Киселев // Журнал прикладной химии, 2014. – Т. 87, Вып. 1. – С. 114-119.
7. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на свойства и окрашиваемость полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко, А. М. Киселев // Журнал прикладной химии, 2014. – Т. 87, Вып. 7. – С. 980-985.
8. Михайловская, А. П. Крашение полипропиленового волокна дисперсными красителями с применением четвертичных аммониевых солей / А. П. Михайловская, М. С. Серенко // Химическая технология, 2015. – № 2. – С. 95-99.
9. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на сорбционные свойства полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко // Химические волокна, 2015. – № 3. – С. 59-62.
10. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на структуру полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, Д. А. Каширский, М. С. Серенко, Н. П. Новоселов // Химические волокна, 2015. – № 4. – С. 75-79.
11. Калугина, М. С. Придание биостойкости хлопчатобумажной пряже в процессе крашения активными красителями / М. С. Калугина, А. П. Михайловская, М. Zaborski, А. М. Киселев // Дизайн. Технология. Материалы, 2016. – № 2. – С. 46-49.
12. Калугина, М. С. Крашение полиамидной ткани / М. С. Калугина, А. П. Михайловская, А. М. Киселев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, 2016. – серия 1. – № 2. – С. 78-81.

Статьи в научных сборниках и других журналах

13. Михайловская, А. П. Использование низкотоксичных органических соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Е. Ю. Лозинская, С. В. Спицкий, А. М. Киселев // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, 2009. – № 3 (18). – С. 33-36.

14. Михайловская, А. П. Изучение процесса сорбции четвертичных аммониевых солей полиэфирным волокном / А. П. Михайловская, М. В. Горюнова, С. Ф. Гребенников // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, 2010. – серия 1. – № 2. – С. 18-20.

15. Михайловская, А. П. Влияние хлорида триэтилбензиламмония на гидрофильные свойства полиэфирного волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко // Конкурс иннов. проектов развития СКБ Санкт-Петербурга: материалы лучших работ. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2012. – С. 214-218.

16. Серенко, М. С. Физико-химические основы температурно-влажностной обработки полимерных материалов / М. С. Серенко, С. В. Давыдов, С. Ф. Гребенников, А. П. Михайловская, М. О. Басок // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, 2012. – серия 1. – № 1. – С. 11-16.

17. Михайловская, А. П. Применение четвертичных аммониевых солей в крашении текстильных материалов / А. П. Михайловская, М. С. Серенко // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, 2013. – Вып. 1. – С. 136-140.

Материалы конференций

18. Михайловская, А. П. Экологические безопасные интенсификаторы в процессах текстильного колорирования / А. П. Михайловская, А. М. Киселев // Сб. тез. докл. Междунар. науч. конф. «Химия и технология полимерных материалов» – СПб, 2008. – С. 25-26.

19. Михайловская, А. П. Изучение механизма фиксации катионоактивного ПАВ на полиэфирном волокне / А. П. Михайловская, М. В. Горюнова // Сб. тез. докл. междунар. науч.-метод. конф. "Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей". – СПб., 2009. – С. 15.

20. Михайловская, А. П. Анализ степени токсичности интенсификаторов крашения полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, Е. Ю. Лозинская // Сб. тез. докл. междунар. науч.-метод. конф. "Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей". – СПб., 2009. – С. 40.

21. Михайловская, А. П. Использование низкотоксичных интенсификаторов в текстильном колорировании / А. П. Михайловская // Четырнадцатая Санкт-Петербургская ассамблея молодых ученых и специалистов Санкт-Петербурга. – СПб: Изд-во СПГПУ, 2009. – С. 107.

22. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на надмолекулярную структуру полиэтилентерефталатного волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко, М. В. Горюнова, А. М. Киселев // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Междунар. науч. конф. – СПб: СПГУТД, 2012. – С. 125-127.

23. Калугина, М. С. Разработка интенсифицированной технологии крашения хлопколавансовой ткани / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. С. Калугина //

Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2013. – С. 138.

24. Серенко, М. С. Разработка технологии периодического крашения полипропиленового волокна / М. С. Серенко, А. В. Порохнавец, А. П. Михайловская // Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2014. – С. 207-208.

25. Калугина, М. С. Крашение целлюлозных текстильных материалов активными красителями / А. П. Михайловская, Н. Е. Серова, М. С. Калугина // Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых. – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2014. – С. 208-209.

26. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на окрашиваемость целлюлозного волокна / А. П. Михайловская М. С. Калугина, Н. Е. Серова, // Композиционные и наноструктурные материалы: Материалы Международ. науч. конф. и X Всерос. Олимпиады молодых ученых. – СПб: СПГУТД, 2014. – С. 27.

27. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на свойства полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко // Композиционные и наноструктурные материалы: Материалы Международ. науч. конф. и X Всерос. олимпиады молодых ученых. – СПб: СПГУТД, 2014. – С. 43.

28. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на сорбционные свойства полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, М. С. Серенко // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Международ. науч. конф. – СПб: СПГУТД, 2015. – С. 54-55.

29. Михайловская, А. П. Влияние четвертичных аммониевых солей на структуру полипропиленового волокна / А. П. Михайловская, Д. А. Каширский, М. С. Серенко, Н. П. Новоселов // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Международ. науч. конф. – СПб: СПГУТД, 2015. – С. 56-57.

30. Михайловская, А. П. Разработка интенсифицированных технологий крашения хлопчатобумажной пряжи активными красителями / А. П. Михайловская, М. С. Калугина, Н. Е. Серова, А. М. Киселев // Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов: тез. докл. Международ. науч. конф. – СПб: СПГУТД, 2015. – С. 130-131.

31. Калугина, М. С. Придание биостойкости хлопчатобумажной пряже в процессе крашения / М. С. Калугина, А. П. Михайловская // Инновации молодежной науки: тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых – СПб.: ФГБОУВПО «СПГУТД», 2016. – С. 296-297.

Патенты

32. Патент РФ № 2429321 Состав для крашения текстильных материалов из полиэфирных волокон / А. П. Михайловская, М. В. Горюнова, Е. Ю. Лозинская, А. М. Киселев. – Опубл. 20.09.2011. Бюл. 26.

Подписано в печать 13.06.17. Печать трафаретная.
Усл. печ. л. 2,0. Формат 60 × 84 1/16. Тираж 100 экз.
Отпечатано в типографии СПбГУПТД
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, д.26