

На правах рукописи

ЕПИШКИНА
Вера Александровна

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮ-
ЩИХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ОТДЕЛКИ 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
2011

Работа выполнена на кафедре химической технологии и дизайна текстиля в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна».

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор

КИСЕЛЕВ Александр Михайлович

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор
доктор технических наук, профессор

ОЛТАРЖЕВСКАЯ Наталья Дмитриевна
ПАВУТНИЦКИЙ Вячеслав Васильевич
ПАНОВ Виктор Петрович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Защита состоится «20» декабря 2011 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.01 при ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

Текст автореферата размещен на сайте СПГУТД: [http:// www.sutd.ru](http://www.sutd.ru)

Автореферат разослан __ 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

А.Е.Рудин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В связи с планируемым вступлением России во Всемирную торговую организацию и необходимостью соответствия отечественной продукции международным стандартам безопасности и качества актуальной является создание модернизированных и принципиально новых технологий с высокими показателями ресурсосбережения и не оказывающих негативного влияния на человека и окружающую среду. Еще в 1979 году на Женевском международном симпозиуме по охране окружающей среды было отмечено, что «... технология, несущая ущерб окружающей среде – невыгодная и неприемлемая технология».

В последнее время сформировано новое направление, известное под названием «эколюция» – как синтез экологии и экономики с целью определения путей развития техники и технологии будущего, не наносящих вреда природе. В полной мере это относится к текстильной и легкой промышленности, требующей в настоящее время существенной модернизации и обновления. Текстильно-отделочное производство является химико-технологическим со всеми вытекающими отсюда отрицательными для экологической ситуации последствиями. При работе таких производств используется несколько тысяч индивидуальных органических красителей и текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ), значительная часть которых (10-30%) поступает в промышленные сточные воды. Суточный расход красителей на крупном отделочном предприятии при его полной загрузке составляет более 1000 кг, из которых не менее 25% сбрасывается в производственные стоки и загрязняет природные водоемы. Помимо этого, отделочные фабрики пополняют суммарные газовые выбросы в зоне их производственной деятельности (оксиды серы и азота, сероводород, аммиак, хлор, формальдегид и др.). Текстильно-отделочное производство относится к наиболее ресурсоемким: на отделку 1 кг текстиля в России расходуется 200-300 литров воды, 45-55 квт-ч электроэнергии, что в 2-3 раза превышает среднеевропейские показатели.

Одной из актуальных для нашей страны задач является создание условий для выпуска отечественного экологически чистых и безопасных текстильных материалов и изделий на их основе (экотекстиль). В этом случае невозможно оставить без внимания вопросы токсикологического влияния красителей и ТВВ и, в целом, отделочных технологий на живые природные организмы и человека. С этим тесно смыкаются проблемы охраны труда и техники безопасности при реализации процессов подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки текстильных материалов.

Для улучшения ситуации, характеризующей взаимодействие отделочных предприятий с окружающей средой необходимо комплексное решение проблем, связанных со снижением или исключением сброса в сточные воды и выброса в атмосферу вредных и токсичных веществ, с оценкой степени токсичности красителей и ТВВ, с уменьшением потребления химических материалов, воды, пара, электроэнергии, с обеспечением безопасных условий труда при реализации отделочных технологий, что позволит перейти к выпуску отечественного экотекстиля.

По нашему мнению, успешное решение этих задач возможно при целенаправленной модернизации существующих и создании принципиально новых экотехнологий в отделочном производстве предприятий текстильной и легкой промышленности. Применение таких технологий позволит обеспечить выпуск отечественной продукции, соответствующей требованиям международных стандартов (ИСО, Экотекс-100 и др.).

В связи с вышеизложенным, проблему создания ресурсосберегающих экотехнологий отделки текстильных материалов следует считать актуальной и важной для

экономического развития России, в том числе, текстильной отрасли промышленности.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с государственной программой НИР «Повышение научного потенциала высшей школы России», зарубежными и отечественными грантами в области химической технологии и охраны окружающей среды, в рамках сотрудничества с научными школами России и Великобритании (университет De Monfort), а также с научными организациями, текстильными предприятиями и фирмами, заинтересованными в развитии и внедрении результатов разработки данного научно-технологического направления (Институт синтетического каучука им. С.В.Лебедева, институт токсикологии РАН, ООО «Норд-синтез», ОАО «Невская Мануфактура», ОАО «Моготекс», ОАО «Узор», ОАО «Икофлок», ПТГО «Север», ООО «Юнти» и др.). Основная часть диссертационных исследований и испытаний выполнена на базе учебно-научно-инновационного комплекса «Текстиль: цвет и дизайн» при кафедре химической технологии и дизайна текстиля Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна.

Цель диссертационной работы состоит в выполнении комплекса теоретических, экспериментальных и прикладных исследований и испытаний, направленных на создание научно обоснованных, ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий отделки текстильных материалов на основе совершенствования существующих и разработки новых технических решений и процессов, реализация которых позволит снизить потребление материальных ресурсов, улучшить условия труда и экологическую ситуацию на текстильно-отделочных предприятиях, осуществить выпуск отечественного экотекстиля, соответствующего требованиям международных стандартов безопасности и качества.

Для достижения поставленной цели исследования проводились в следующих направлениях, отражающих главные задачи диссертационной работы:

- анализ факторов, определяющих степень экологической нагрузки текстильно-отделочного производства на окружающую среду с выявлением «болевых точек» его негативного воздействия на природу и человека;
- оценка красителей, поверхностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ с позиций их токсикологического воздействия при реализации отделочных технологий и при нахождении в сточных водах, газовых выбросах и на текстильных материалах и изделиях;
- теоретическое обоснование и разработка экотехнологий отделки текстильных материалов на всех стадиях их химико-технологических обработок (подготовка, крашение, печатание, заключительная отделка), характеризующихся высокими показателями ресурсосбережения и безопасности;
- оценка степени соответствия текстильных материалов после экотехнологической отделки требованиям современных стандартов;
- анализ сточных вод с использованием методов биотестирования и создание более эффективных способов их обесцвечивания и очистки;
- промышленные испытания и внедрение разработанных ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий на текстильных предприятиях и фирмах с оценкой их технико-экономической эффективности;

Характеристика объектов и методов исследований. В качестве объектов диссертационного исследования использовались текстильные материалы различного волокнистого состава и назначения, пленочные материалы с поливинилхлоридным (ПВХ) покрытием на тканевой основе, пигменты, красители различных классов,

поверхностно-активные текстильно-вспомогательные вещества, синтетические латексы, загустители, стабилизаторы, регуляторы pH, катализаторы, органические растворители, кислоты, щелочи, соли и др. Объектами экспериментального изучения являлись отделочные процессы, промывные и сточные воды, воздушная среда предприятий, готовые текстильные изделия.

При выполнении экспериментальных исследований использовались современные методы физико-химического анализа и испытаний (вискозиметрический, хроматографический, ИК и УФ-спектроскопии, адгезиометрический, микрофотографический, элементный, гравиметрический, биотестирования и др.), а также стандартные методы оценки качества отделки текстильных материалов, анализа промывных и сточных вод и состава газовых выбросов. В ряде случаев для получения данных использовались методы математического планирования и анализа результатов эксперимента и их статистической обработки с целью получения достоверных результатов с допустимой степенью погрешности.

Основные положения, выносимые автором на защиту:

- концепция модернизации и совершенствования существующих и создания принципиально новых технологий отделки текстильных материалов как путь улучшения показателей ресурсосбережения, экологической безопасности и условий труда на текстильно-отделочных предприятиях;
- оценка и классификация красителей, ПАВ и ТВВ по степени их токсикологической и экологической безопасности;
- научные принципы и теоретические положения, определяющие сущность экотехнологий отделки текстильных материалов, основанных на использовании газо-жидкостных сред, нетоксичных красителей и ТВВ, исключения применения органических растворителей, совмещения отделочных операций и минимизации поступления загрязнений в окружающую среду;
- теоретические и экспериментальные подтверждения высокой эффективности фотоокислительного метода локальной очистки сточных вод с микробиологической обработкой продуктов деструкции красителей;
- соответствие разработанных технологий и продукции, полученной при их реализации требованиям современных стандартов безопасности и качества.

Научная новизна результатов диссертационного исследования заключается в том, что в рамках нового экотехнологического направления в области химической отделки текстильных материалов созданы следующие научно обоснованные и эффективные технические решения и процессы:

- обоснованы научные и методологические принципы создания экотехнологий отделки текстильных материалов путем совершенствования и разработки новых подходов к процессам подготовки, колорирования и заключительной отделки текстиля;
- на основании анализа строения и свойств красителей, поверхностно-активных и текстильно-вспомогательных веществ, применения методов биотестирования для оценки их токсикологического воздействия на живые организмы дана классификационная оценка экологической безопасности применения химических веществ в условиях реализации отделочных технологий;
- впервые предложены научно обоснованные ресурсосберегающие экотехнологии подготовки текстильных материалов в газо-жидкостных средах для наиболее ресурсоемких процессов шлихтования, эмульсирования, мерсеризации хлопчатобумажных и карбонизации шерстяных материалов;

- на примере шерстяных материалов теоретически обоснована и доказана эффективность рециркуляционной технологии крашения с многократным повторным использованием красильных ванн;
- созданы научные принципы и разработаны процессы печатания материалов с поливинилхлоридным пленочным покрытием с минимальной концентрацией циклогексанона и безбензиновой росписи тканей из белковых волокон в технике холодного батика с целью снижения концентрации или полного исключения применения органических растворителей;
- на основании изучения сорбционно-диффузионных и термодинамических характеристик бифункциональных активных красителей и их устойчивости к гидролизу доказана эффективность их использования с экологических позиций в связи с высокой степенью ковалентной фиксации и минимальной десорбцией в процессе промывки окрашенных или напечатанных целлюлозосодержащих материалов;
- научно обоснована и доказана перспективность принципа совмещения операций при создании ресурсосберегающих отделочных экотехнологий. Показана возможность сообщения тканям специального назначения комплекса улучшенных свойств (вода-масло-грязеотталкивание, пониженная горючесть, несминаемость, устойчивость к гниению и др.) в результате их однократного водного или пенного аппретирования (или грунтовой пигментной печати) с использованием композиций на основе поли-1,1-дигидроксифторгептилакрилата (латекса ЛМФ-3);
- впервые теоретически обосновано и предложено применение водной дисперсии акрилового латекса МН-10 со средней степенью карбоксилирования, способного к повышению вязкости в щелочной среде, в процессах печатания пигментами и активными красителями, а также заключительной отделки хлопчатобумажных тканей. Созданы малокомпонентные печатные композиции и низкоконцентрированные аппрететы, обеспечивающие высокое качество узорчатой расцветки и комплексной отделки при минимальной десорбции красителя и отсутствии выделения формальдегида и его содержания на текстильном материале;
- на основании исследования закономерностей фотохимической деструкции азокрасителей в присутствии пероксида водорода предложен эффективный метод обесцвечивания и локальной очистки сточных вод после реализации экотехнологий колорирования с микробиологической доочисткой продуктов распада красящих веществ.

Практическая значимость и реализация результатов работы. Полученные в диссертационной работе результаты способствуют развитию теории и практики в области химической технологии текстильных материалов в направлении совершенствования отделочных технологий с улучшением показателей ресурсосбережения и экологической безопасности при их практической реализации.

Применение созданных экотехнологий отделки текстильных материалов позволяет резко снизить негативную нагрузку на окружающую среду, улучшить условия и обеспечить безопасность труда на текстильно-отделочных предприятиях. Проведенная в работе оценка степени токсикологической и экологической безопасности красителей и ТВВ дает возможность делать их целенаправленный выбор и обеспечивать выпуск отечественного экотекстиля, соответствующего требованиям международных стандартов безопасности и качества. Разработанный метод локальной очистки промывных и сточных вод позволяет существенно снизить загрязнение природных водоемов, а применение бесформальдегидных технологий заключительной отделки и способов колорирования текстиля без органических растворителей – уменьшить или исключить выделение токсичных, взрыво- и пожароопасных паров и

газообразных продуктов. Практическое использование газо-жидкостных (пенных) систем в процессах подготовки текстильных материалов способствует значительному сокращению расхода всех видов материальных ресурсов (химические материалы, вода, тепловая и электрическая энергия).

Полученные результаты могут быть полезны при разработке российских стандартов оценки качества и безопасности продукции текстильной и легкой промышленности.

Созданные отделочные экотехнологии прошли успешные производственные испытания и внедрены на ряде промышленных предприятий и фирм (Валмиерский завод стекловолокна, ОАО «Невская Мануфактура», ОАО «Икофлок», ОАО «Узор», ПТГО «Север», ОАО «Новая Ивановская Мануфактура», ООО «Норд-Синтез», ООО «Юнти» и др.) с подтверждением их высокой технико-экономической и экологической эффективности.

Результаты диссертационной работы используются при подготовке специалистов по спец. «Химическая технология и оборудование отделочного производства», «Химическая технология реставрации и облагораживания текстильных изделий, кожи и меха», «Дизайн текстиля» (промышленный дизайн), «Экологический менеджмент» в Санкт-Петербургском государственном университете технологии и дизайна и других высших учебных заведениях аналогичного профиля.

Полученные результаты имеют социальное значение для общества в целом, так как вносят вклад в решение важной проблемы охраны здоровья человека и сохранения природных ресурсов. Именно в этом следует видеть главное научное и прикладное значение выполненной диссертационной работы.

Апробация результатов работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены, обсуждены и получили положительную оценку специалистов на 25 международных, всероссийских, региональных и межвузовских научно-технических конференциях по проблемам текстильной химии и технологии, синтеза и применения красителей, дизайна текстильных изделий, экологии и охраны окружающей среды, а также на Конгрессах Российского союза химиков-текстильщиков и колористов (1994, 1996, 2000 г.г.) и в университете De Monfort (Великобритания) (данные о конференциях представлены в списке публикаций в конце автореферата).

В полном объеме результаты работы доложены на кафедрах химической технологии и дизайна текстиля СПГУТД и химической технологии волокнистых материалов Ивановского государственного химико-технологического университета, а также на расширенном заседании ученого совета факультета прикладной химии и экологии СПГУТД.

Личный вклад соискателя состоит в выборе направлений теоретических и экспериментальных исследований, постановке задач, связанными с этими направлениями, разработке методов выполнения экспериментов, научном анализе и трактовке полученных результатов, которые отражают самостоятельные исследования автора и являются составной частью работ, выполненных в соавторстве.

Достоверность полученных результатов подтверждена взаимной согласованностью данных, полученных при использовании выбранных методов исследований, а также положительными результатами опытно-промышленных испытаний разработанных в диссертации технологий, в которых соискатель принимала непосредственное участие.

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в 54 печатных работах, включая 4 авторских свидетельства и патента РФ, 23 статьи, опубликованные в отечественных и зарубежных журналах (11 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ) и 27 публикаций в сборниках трудов конгрессов и конференций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения (основные результаты и общие выводы), списка использованных источников (314 наименований) и приложения. Содержит 247 с. машинописного текста, 97 рисунков, 154 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении на основании анализа состояния текстильной отрасли промышленности России и особенностей производственной деятельности текстильно-отделочных предприятий, приводящей к загрязнению окружающей среды, обоснована актуальность проблемы создания научно обоснованных ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий отделки текстильных материалов. С этих позиций сформулированы цель и задачи диссертационного исследования, отмечены положения научной новизны и практической значимости результатов работы.

В первой главе (аналитический обзор) представлен анализ факторов, определяющих экологическую ситуацию на текстильно-отделочных предприятиях с целью определения путей ее улучшения. Указаны разработки отечественных и зарубежных научных школ и специалистов, направленные на снижение расхода воды, пара, электроэнергии, объема промышленных стоков и газовых выбросов при реализации процессов подготовки, крашения, печатания и заключительной отделки текстильных материалов. Отмечено, что существующие рекомендации не в полной мере позволяют решить указанные проблемы и, вследствие этого, обеспечить производство текстильных материалов и изделий, отвечающих современным требованиям международных стандартов. Обращено внимание на то, что ряд предлагаемых технологий, по разным причинам, не нашли широкого применения и не могут быть в настоящее время внедрены в производство, несмотря на их оригинальность и достаточно высокую эффективность. В частности, это относится к процессам обработки текстильных материалов в среде органических растворителей, жидкого аммиака, сверхкритического диоксида углерода, технологиям, предусматривающим применение методов химической и физической интенсификации, основанном на применении низкотемпературной плазмы и др. Причина состоит в отсутствии специального оборудования, трудности регулирования технологических параметров, токсичности используемых химических веществ, пока еще ограниченном использовании перспективных биохимических и нанотехнологических процессов. Сложный состав и значительный объем сточных вод, сопровождающих химико-отделочные процессы требует применения новых методов их обесцвечивания и очистки. Существующие способы обесвреживания стоков недостаточно эффективны, особенно, когда в них содержатся органические красители, ПАВ и отделочные препараты различного химического строения.

Выявлено, что применение существующих отделочных технологий не позволяет выпускать продукцию, соответствующую по своим показателям качества и безопасности требованиям стандартов ISO, Oeko-Tex и др. (проверенный на безопасность текстиль).

Отсюда вытекает необходимость разработки экологически ориентированных технологий отделки, применение которых позволит осуществить выпуск отечественного экотекстиля.

Таким образом, комплексное решение указанных задач возможно путем совершенствования и модернизации существующих (классических) отделочных технологий, разработки более эффективных методов контроля, обесцвечивания и очистки сточных вод, исключения выделения вредных газообразных продуктов, обеспечения высокого качества и безопасности текстильной продукции.

В соответствии с этим, на основании анализа информации, представленной в первой главе диссертации, сформулированы основные направления и задачи, подлежащие решению при выполнении диссертационного исследования.

Во второй главе диссертации рассмотрены вопросы, касающиеся оценки токсикологической и экологической безопасности красителей и текстильно-вспомогательных веществ, используемых при отделке текстильных материалов. На основании анализа широкого спектра красителей с различными хромофорными системами, неорганических и органических веществ, ПАВ и ТВВ, которые находят применение в процессах подготовки, колорирования и заключительной отделки текстильных материалов, произведена их классификация и оценка с указанием условного уровня токсикологической и экологической опасности, учитывающего значения средней и предельно допустимой концентрации, а также степени опасного воздействия на живые организмы (красители, отбеливатели, стабилизаторы, шлихтующие препараты, диспергаторы, смачиватели, выравниватели, интенсификаторы, закрепители окрасок, загустители и связующие вещества, окислители и восстановители, предконденсаты терморезактивных смол, мягчители, антистатики, антипирены, препараты для специальных видов отделок).

Определенное место в данном разделе работы занимают вопросы токсикологии применительно к областям химической технологии текстильных материалов и текстильно-отделочному производству. Осуществлен анализ токсического воздействия компонентов сточных вод красильно-отделочного производства посредством биоаккумуляции и влияния на живые организмы и природные водоемы с рассмотрением различных аспектов, сопровождающих данный процесс (химического, биологического, технологического, экологического и др.). В частности, отмечена повышенная опасность метаболитов прямых красителей-производных бензидина и его аналогов (риск онкологических заболеваний), общетоксический характер действия активных красителей с преимущественным поражением центральной нервной системы и гемоглобина крови. Представлена информация о том, что в соответствии со значениями БПК более 300 наименований ПАВ и ТВВ за 5 суток биологического окисления разрушаются менее, чем на 10 %, то есть являются устойчивыми к биодеструкции. Это свидетельствует о необходимости внимательного и целенаправленного выбора красящих и вспомогательных веществ при реализации отделочных технологий.

Сделан акцент на важность совершенствования систем контроля сточных вод красильно-отделочного производства и целесообразность использования при этом методов биотестирования, позволяющих получать воспроизводимые результаты в достаточно короткие сроки.

Материалы второй главы убедительно свидетельствуют о том, что все химико-технологические отделочные процессы представляют повышенную токсикологическую и экологическую опасность для человека и окружающей среды, что еще раз говорит о своевременности и актуальности развития научного направления по созданию экотехнологий отделки текстильных материалов.

Третья глава содержит результаты теоретических и экспериментальных исследований, а также производственных испытаний по созданию ресурсосберегающих и экологически адаптированных технологий отделки текстильных материалов.

В разделе 3.1 представлены результаты разработки экотехнологий подготовки текстильных материалов в маловодных газо-жидкостных средах. В отбельно-приготовительных цехах текстильных предприятий формируется более половины объема производственных стоков, потребляется максимальное количество воды, тепловой и электрической энергии. В этой связи перспективным направлением является осуществление подготовительных операций в газо-жидкостных (пенных) средах.

В работе рассмотрены процессы пенного шлихтования, эмульсирования шерстяных гребенных лент и отмечены их улучшенные показатели ресурсосбережения и экологической безопасности.

Доказана высокая эффективность газо-жидкостной мерсеризации хлопчатобумажных текстильных материалов, которая сравнима с обработкой в среде жидкого аммиака, что подтверждается значениями баритового числа (124-133) и капиллярности ткани (130-135 мм) при 30-40 %-ном снижении расхода гидроксида натрия по сравнению с водной мерсеризацией с соответственным снижением его сброса в производственные стоки отбельно-приготовительного цеха.

На основании выбора ПАВ, эффективных в кислой среде и оценки свойств карбонизационных пен показано, что последние при пониженном расходе серной кислоты обеспечивают ее преимущественную адсорбцию на растительных примесях и их полное разрушение (уменьшение степени полимеризации целлюлозы по сравнению с водной обработкой) (**рисунок 1**) с лучшим сохранением прочностных и ценных свойств шерстяного волокна. Это связано с пониженной интенсивностью теплового воздействия на ткань при низком содержании в ней влаги после пенной пропитки в процессах сушки и термовыжигания.

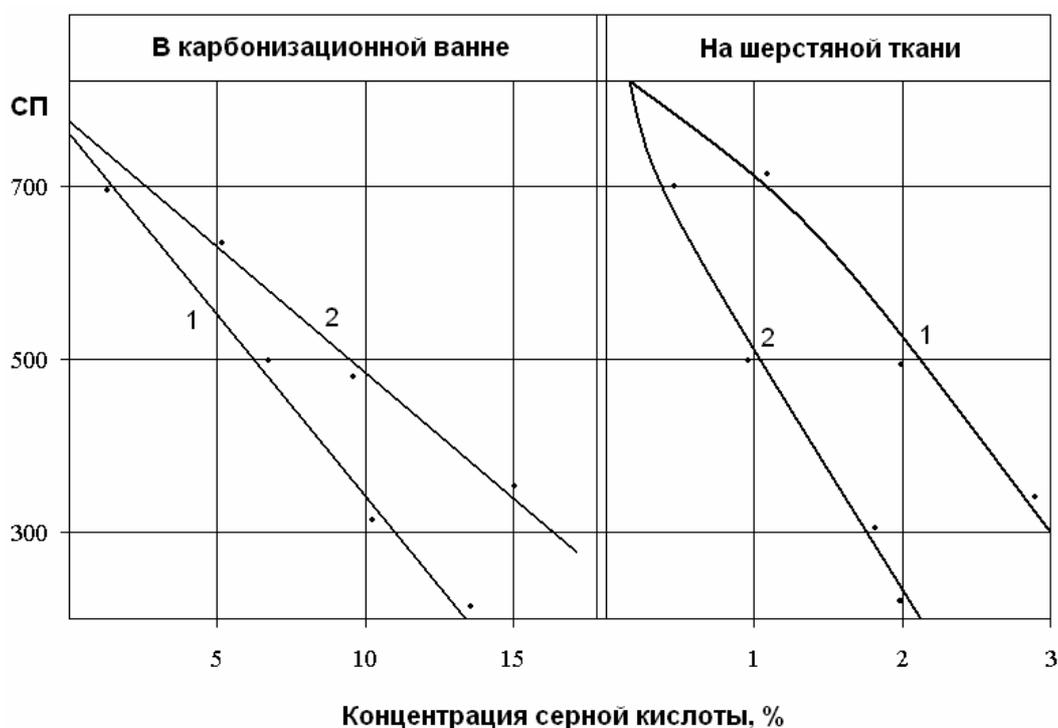


Рисунок 1 – Степень полимеризации (СП) целлюлозных примесей в зависимости от концентрации серной кислоты в ванне и на шерстяной ткани:
1 – водная карбонизация; 2 – пенная карбонизация.

Присутствие в пенной карбонизационной ванне ПАВ щелочного характера (pH=10-12) позволяет исключить проведение операции содовой или аммиачной нейтрализации шерстяной ткани и заменить ее интенсивной промывкой на установленном оборудовании. В результате резко снижается деструктивное воздействие щелочных агентов на кератин шерсти, улучшаются условия труда, сокращается объем стоков и степень их загрязнения.

В разделе 3.2 осуществлено обоснование перспективности создания экотехнологий колорирования текстильных материалов на примере применения бифункциональных активных красителей и крашения шерстяных материалов с многократным повторным использованием красильных ванн.

На основании сравнительного исследования свойств 7 марок моно- и бифункциональных активных красителей с различными хромофорными системами и реакц ионными группами выработаны рекомендации по их применению в процессах крашения и печатания хлопчатобумажных тканей. Установлено, что бифункциональные красители (красный 6С и синий), несмотря на большие значения молекулярной массы, обладают высокой растворимостью, благодаря наличию в структуре 3-4 гидрофильных сульфогрупп. Отмечено, что эти красители менее склонны к агрегации в присутствии электролитов и эффективно диспергируются при концентрации мочевины 100-150 г/л.

Анализом кинетических кривых сорбции активных красителей целлюлозным волокном рассчитаны коэффициенты их диффузии, а с учетом разницы концентраций красителя в растворе (C_p) и на волокне (C_b) с помощью уравнения:

$$-\Delta\mu = RT \left[\ln C^B + Z \ln [Na^+]^B - (Z-1) \ln V - \ln C^P - Z \ln [Na^+]^P \right]$$

определены величины термодинамического сродства для рассматриваемой системы «волокно-краситель» (таблица 1).

Таблица 1 – Коэффициенты диффузии и сродство активных красителей к целлюлозному волокну

Марка красителя	Тип красителя	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^9$, $\text{см}^2/\text{с}$	Термодинамическое сродство – $\Delta\mu$, кДж/моль
Ярко-красный 5СХ	ДХТ	2.62	7.68
Ярко-красный 6С	МХТ	4.67	6.11
Бордо 4СТ	ВС	2.89	3.24
Ярко-голубой КХ	ДХТ	2.80	6.59
Ярко-голубой К	МХТ	4.80	4.50
БФ-красный 6С	МХТ+ВС	3.50	7.03
БФ-синий	МХТ+ВС	3.36	8.04

Установлено, что по диффузионной активности бифункциональные красители занимают промежуточное положение между моно- и дихлортриазиновыми (МХТ>БФК>ВС>ДХТ), а ускорение их внутренней диффузии происходит при повышении концентрации мочевины и температуры крашения. Высокая реакционная способность бифункциональных красителей подтверждается значениями термодинамического сродства и выбираемости, сравнимыми с данными для дихлортриазиновых красителей. На основе электронных представлений показано, что одновременное

присутствие в хромофорной системе бифункционального красителя монохлортриазиновой и винилсульфоновой групп обуславливает его повышенную реакционную способность. Экспериментально установлено, что по этой причине степень ковалентной фиксации бифункциональных красителей превышает 90 % при крашении хлопчатобумажной ткани по плюсовочно-запарному и плюсовочно-термофиксационному способам (таблица 2).

Таблица 2 – Константы скорости взаимодействия и степени ковалентной фиксации активных красителей на хлопчатобумажной ткани

Марка красителя	Тип	Способ крашения			
		Плюсовочно-термофиксационный		Плюсовочно-запарной	
		$K_{\text{целл}}$ [мин ⁻¹]	СФ, %	$K_{\text{целл}}$ [мин ⁻¹]	СФ, %
Ярко-красный 5СХ	ДХТ	0.354	72.3	0.408	68.3
Ярко-красный 6С	МХТ	0.249	68.6	0.153	63.7
Бордо 4СТ	ВС	0.243	75.4	0.263	65.0
Ярко-голубой КХ	ДХТ	0.381	81.1	0.402	71.0
Ярко-голубой К	МХТ	0.297	74.3	0.131	68.0
БФ-красный 6С	МХТ+ВС	0.451	90.3	0.474	93.3
БФ-синий	МХТ+ВС	0.461	92.4	0.490	94.6

На основании сравнения значений константы гидролиза [$K_{\text{г}}$, мин⁻¹] установлено, что бифункциональные красители более устойчивы к щелочному гидролизу в щелочной среде в широком диапазоне рН (6.9-13.1) и при повышенной температуре, что связано с преимущественным взаимодействием красителя с гидроксильными группами целлюлозного волокна.

Анализ качества крашения и печатания хлопчатобумажной ткани бифункциональными активными красителями (таблица 3) позволил рекомендовать к применению плюсовочно-запарной способ крашения и фотофильмпечатную технологию узорчатой расцветки, которые обеспечивают высокое качество колористического оформления текстильного материала.

Таблица 3 – Качество крашения и печати хлопчатобумажных тканей активными красителями

Способ крашения	Марка активного красителя									
	Ярко-красный 5СХ		Ярко-красный 6С		Бордо 4СТ		БФ-красный 6С		БФ-синий	
	ΔC	ΔE	ΔC	ΔE	ΔC	ΔE	ΔC	ΔE	ΔC	ΔE
Периодический	2.14	3.18	1.82	2.76	1.75	2.91	2.34	3.32	3.04	3.40
Плюсовочно-запарной	2.57	3.81	2.41	3.16	2.11	3.15	2.63	3.91	3.29	4.10
Плюсовочно-термофиксационный	2.40	4.23	2.38	4.02	2.02	3.97	2.82	4.38	3.15	4.40
Плюсовочно-накатный	2.16	3.72	1.92	3.02	1.83	3.21	2.35	3.74	2.91	4.08

Примечание: ΔC – насыщенность цвета; ΔE – ровнота окраски (малые цветовые различия).

Марка красителя	Вид загустителя			
	Альгинат натрия (6%)		Манутекс RS (3.5%)	
	$\Delta l \cdot 10^{-3}$ м	Степень пропечатки, %	$\Delta l \cdot 10^{-3}$ м	Степень пропечатки, %
Ярко-красный 5СХ	0.210	62.5	0.175	45.4
Ярко-красный 6С	0.215	67.4	0.170	53.6
Бордо 4СТ	0.220	59.1	0.180	54.8
БФ-красный 6С	0.210	63.8	0.175	48.7
БФ-синий	0.205	69.4	0.185	57.3

Примечание: Δl – резкость контура рисунка.

С позиций главной задачи диссертационного исследования важно отметить, что высокая степень ковалентной фиксации бифункциональных активных красителей предопределяет их низкую десорбцию (3-6 %) при промывке окрашенных или напечатанных тканей, что позволяет уменьшить поступление красителя в сточные воды красильно-отделочного производства.

Применение технологии рециркуляционного крашения целесообразно для красителей с невысокой выбираемостью из ванны (50-70 %) и ее реализация позволяет обеспечить экономию воды до 90%, красителей – 5-10 %; ПАВ – до 50%, электролита – до 75%, а также снижение расхода тепловой и электрической энергии.

На примере крашения шерстяной ткани кислотными и кислотными металлокомплексными красителями разработана экотехнология колорирования с многократным повторным использованием красильных ванн. Выявлено сохранение высокой выбираемости красителей (96-98 %) при средней остаточной концентрации в ванне $2.7-4.9 \cdot 10^{-3}$ г/л и подтверждена возможность получения окрасок с высокими колористическими и прочностными показателями в условиях 5-ти кратного повторного крашения шерстяной ткани по периодическому способу (таблица 4).

Таблица 4 – Качество рециркуляционного крашения шерстяной ткани

Марка красителя	Номер крашения	Прочность окраски, балл			Функция ГKM
		Стирка	Сухое трение	Мокрое трение	
Бордо	1	4/4/4	4	5	0.315
	2	4/4/4	4	5	0.299
	3	4/4/4	4	5	0.307
	4	4/4/4	4	5	0.336
	5	4/4/4	4	5	0.307
Синий К	1	4/4/4	4	5	5.139
	2	5/4/4	4	5	5.136
	3	5/4/4	4	5	5.141
	4	5/4/4	4	5	5.139
	5	5/4/4	4	5	5.137
Ярко-синий	1	5/4/5	5	5	3.600
	2	5/4/5	5	5	3.520
	3	5/4/5	5	5	3.227
	4	5/4/5	5	5	3.405
	5	5/4/5	5	5	3.405
Жёлтый 1:2	1	5/5/5	5	5	0.722
	2	5/5/5	5	5	0.816
	3	5/5/5	5	5	0.869
	4	5/5/5	5	5	0.816
	5	5/5/5	5	5	0.816
Оранжевый 1:1	1	5/5/5	5	5	0.317
	2	5/5/5	5	5	0.326
	3	5/5/5	5	5	0.336
	4	5/5/5	5	5	0.356
	5	5/5/5	5	5	0.336

Гравиметрическим и экспресс-методами доказано отсутствие или наличие слабой тенденции к накоплению ПАВ, электролитов и кислотных агентов в остаточных ваннах при рециркуляционном крашении (таблица 5, рисунок 2). При этом значения pH остаточных ванн практически не изменяются ($\Delta pH = 0.03-0.06$), что обеспечивает эффективное взаимодействие красителей с шерстяным волокном с образованием гетерополярных и других физико-химических связей, обуславливающих высокую устойчивость окрасок.

Физико-механическими испытаниями и химическим методом по диазореакции Паули доказано отсутствие деструкции кератина шерсти в условиях 5-ти кратного повторного крашения, что связано с защитным действием белковых веществ (продуктов гидролиза кератина).

Таблица 5 – Закономерности изменения концентрации ПАВ в остаточных ваннах при повторном крашении

Марка кислотного красителя	Концентрация ПАВ в остаточной ванне, мг/дм ³				
	1 ванна	2 ванна	3 ванна	4 ванна	5 ванна
Бордо	0.175	0.173	0.164	0.169	0.174
Синий К	0.178	0.181	0.182	0.168	0.172
Ярко-синий	0.165	0.159	0.159	0.168	0.169
Желтый НКМ	0.480	0.463	0.474	0.472	0.481
Оранжевый (1:1)	0.320	0.305	0.300	0.326	0.314

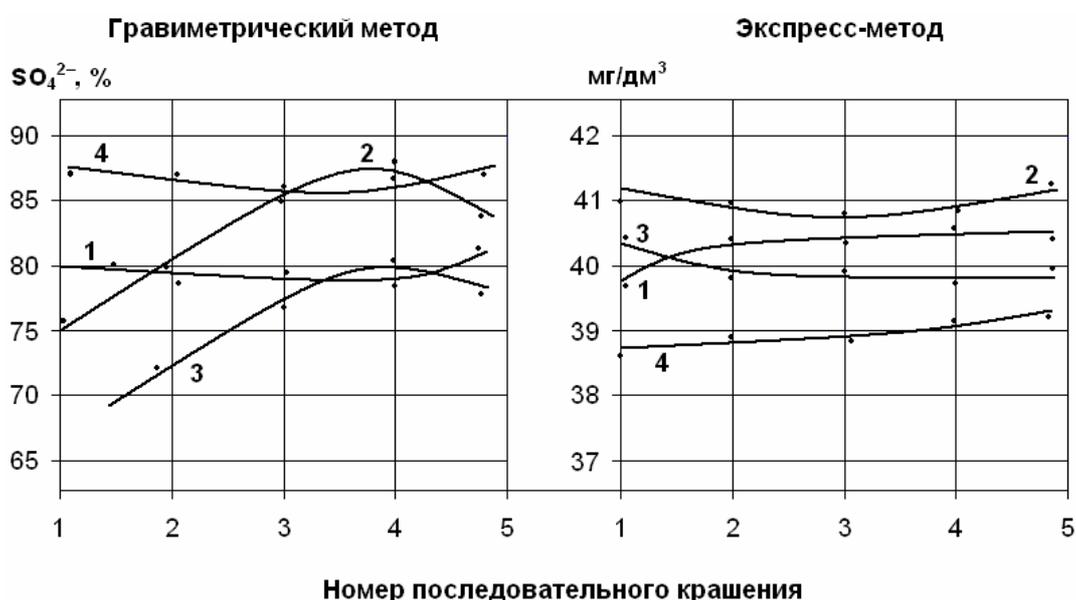


Рисунок 2 – Закономерности изменения состава остаточных ванн при рециркуляционном крашении:

1 – кислотный бордо; 2 – кислотный синий К;
3 – кислотный ярко-синий; 4 – кислотный желтый НКМ.

Применение методов биотестирования (флуоресценция тест-объектов *Chlorella Vulgaris* Beijer и жизнеспособность объектов *Daphnia Magna* Straus) позволило сделать вывод о снижении токсичности остаточных красильных ванн после каждого цикла крашения и определить степень токсичности используемых красителей (**рисунок 3**). На основании расчета распределения красителей в системе «октанол-вода» установлена взаимосвязь между строением их хромофорных систем и токсичностью. Показано, что максимальной токсичностью обладают кислотные антрахиноновые, а минимальной – кислотные металлосоодержащие красители.

Понижение токсичности происходит в следующем ряду:

ярко-синий (антрахиноновый) > бордо (моноазо-) > синий К (дисазо-) > желтый НКМ (КМК 1:2) > оранжевый (КМК 1:1)

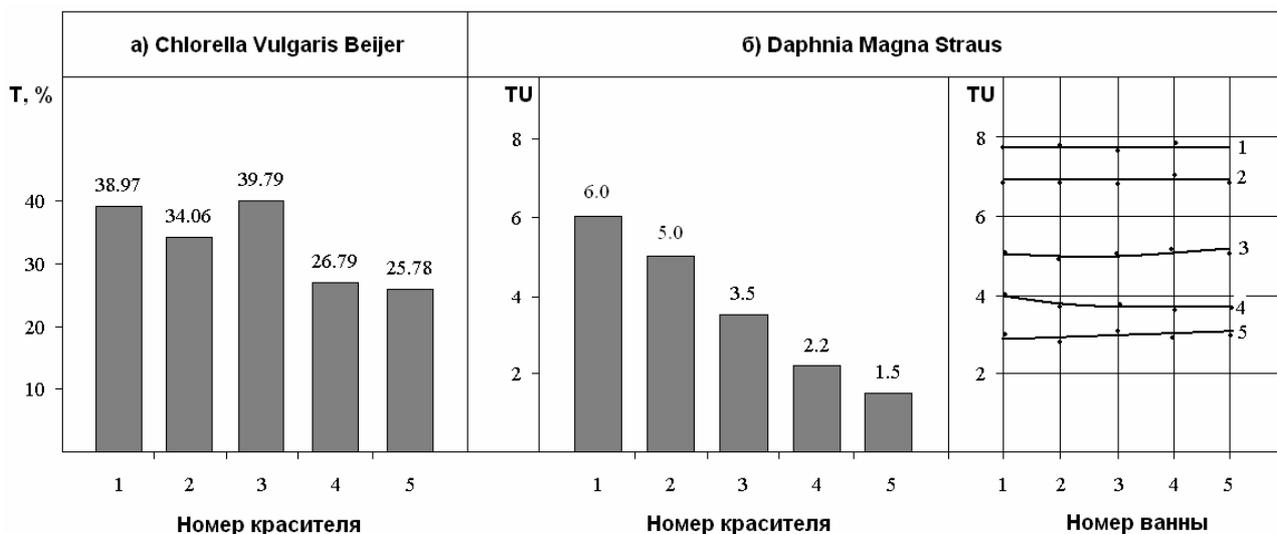


Рисунок 3 – Токсичность красителей, красильных ванн и стоков:
 а) 1 – бордо; 2 – синий; 3 – ярко-синий; 4 – желтый НКМ; 5 – оранжевый (1:1);
 б) 1 – ярко-синий; 2 – бордо; 3 – синий К; 4 – оранжевый; 5 – желтый НКМ.

На основании проведенных исследований разработана технология крашения шерстяных тканей с повторным применением красильных ванн, позволяющая снизить расход красителей и химических веществ, энергии, уменьшить загрязнение и токсичность сточных вод.

В разделе 3.3 обоснована и доказана возможность улучшения показателей ресурсосбережения и экологической безопасности за счет совмещения отдельных операций и использования комплексных технологий отделки текстильных материалов (на примере печатания и заключительной отделки тканей военного ассортимента и специального назначения).

С целью исключения многократной обработки целлюлозосодержащих тканей с применением низкоэффективных и вредных продуктов (дубильный экстракт, медный купорос, мыльно-парафиновая эмульсия и др.) теоретически обоснован и осуществлен выбор компонентов композиции на основе латекса ЛМФ-3 (поли-1,1 – дигидрофторгептилакрилат), включающей, % масс.: латекс ЛМФ-3- 2-4; циклическая диметиллолэтиленмочевина-5-7; карбамид-15-17; пирофосфат аммония-4-7; ортофосфорная кислота-5-8; о-оксибензойная кислота-6-8; вода- до 100. Однократное аппретирование хлопко-полиэфирной ткани указанным составом придает ей комплекс необходимых и устойчивых свойств: водо-масло-грязеотталкивание, огнестойкость, малосминаемость, устойчивость к гниению. При этом уровень показателей специальных свойств сопоставим с применением современных технологий и препаратов (Oleofobol SL Scotchgard 3551, Tubicout HP-27, Rucogard и др.) (**таблица 6**).

Таблица 6 – Сравнение эффективности традиционной и комплексной отделки целлюлозосодержащих тканей

Состав ткани (хлопок : лавсан)	Показатели специальных свойств					
	ВУ	МО	ОС	УГ	МС	ГО
<u>Вариант 1</u>						
47:53	258	8.6	25.4	79	145	0.4
76:24	245	14.5	28.5	83	135	0.5
50:50	269	16.3	30.8	76	130	0.3
<u>Вариант 2</u>						
47:53	325	110	6.5	28	292	0.7
76:24	340	100	8.5	33	284	0.8
50:50	354	95	5.5	29	287	0.8
<u>Вариант 3</u>						
47:53	345	105	5.8	21	287	0.8
76:24	355	95	7.4	23	275	0.7
50:50	358	90	4.47	19	290	0.8

Примечание: 1) вариант 1 – традиционная технология с многократным аппретированием; вариант 2 – комплексная водная отделка; вариант 3 – комплексная пенная отделка; 2) ВУ – водоупорность, мм. вод. ст.; МО – маслоотталкивание, усл. ед.; ОС – огнестойкость (длина обугленного участка, мм); УГ – устойчивость к гниению (почвенный метод, потеря прочности ткани, %); МС – малосминаемость, СУВ, град; ГО – грязеотталкивание (функция ГКМ).

Следует отметить целесообразность использования вспененных аппретов (кратность 10-15) однородных по дисперсному составу. В этом случае величины мокрого приращения массы ткани при пропитке снижаются в 2-4 раза по сравнению с водным аппретированием, вследствие этого становится возможным уменьшить температуру и продолжительность тепловой обработки (таблица 7).

Таблица 7 – Оптимизация процесса тепловой обработки тканей после пенного аппретирования

Водный состав				Пенный состав			
Уровень концентрации компонентов	МП, %		МДА, %	Кратность пены	МП, %		МДА, %
	Минимальный	75			7.9	2	
Средний	85		8.6	6	51		4.6
Максимальный	90		10.3	10	34		3.5
				14	21		2.3
Хлопок : лавсан	МП, %		Кратность пены	Температура сушки, °С		Продолжительность сушки, мин	
	водная	пенная		водная	пенная	водная	пенная
47 : 53	85	65	2	90	85	25-30	20
		45	6		80		15
		21	14		75		10

Примечание: МП – мокрое приращение массы ткани при пропитке, %; МДА - массовая доля аппрета на ткани, %.

Для формирования на тканях специального назначения камуфлированных грунтовых рисунков, покрывающих большую часть площади текстильного материала предложен состав вспененной пигментной краски на основе латексов ЛФМ-3 и БНК 20/35 в соотношении 1:2, обеспечивающий комплексный эффект узорчатой расцветки и заключительной отделки с приданием необходимых свойств. На основании изучения реологических свойств пенных красок отмечена возможность снижения концентрации загустителя в 2-3 раза при степени вспенивания на уровне 3-5. Установлено, что высокая прочность адгезионного закрепления пленки пигментной краски на

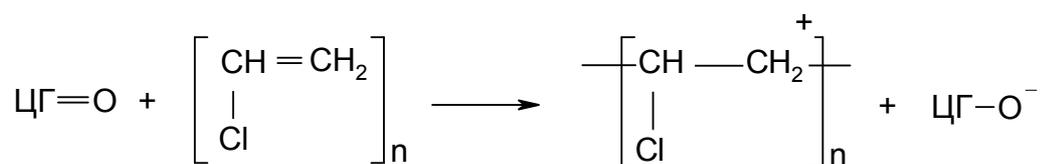
субстрате обусловлена образованием дополнительного числа химических (эфирных) связей между СООН-группами макромолекул сополимера латекса и функциональными группами целлюлозного и полиэфирного волокна.

При печатании пенным пигментным составом, содержащим, г/кг: латекс ЛФМ-3-65; БНК 20/35-130; моноэтаноламид-30; пирофосфат аммония-105; ортофосфорная кислота-120; мочевины-150; салициловая кислота-135; карбамол ЦЭМ-110; ментапон-10; КМЦ (3 %-ный водный раствор) – до 1000 (кратность пены – 3-5; $d_{cp} = 60-80 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, $\eta = 20-25 \text{ Па}\cdot\text{с}$; скорость печати-10-15 м/мин) на ткани образуется четкий рисунок ($\Delta l = 0.1-0.2 \cdot 10^{-3} \text{ м}$) с устойчивостью окрасок на уровне 4-5 баллов. Одновременно напечатанная ткань приобретает комплекс специальных свойств, необходимых для ассортимента военной одежды и материалов технического назначения.

Технологии комплексной отделки разработаны по инициативе регионального управления тылового обеспечения государственного таможенного комитета и вещевого управления Министерства обороны РФ и прошли производственную апробацию на ОАО «Моготекс», подтвердившую их высокую технико-экономическую и экологическую эффективность.

В разделе 3.4 на основании исследования и разработки процессов печатания материалов с поливинилхлоридным (ПВХ) покрытием, а также росписи тканей в технике холодного батика реализована концепция создания экотехнологий колорирования с исключением применения токсичных, взрыво- и пожароопасных органических растворителей (ОР).

Существующие технологии печатания искусственных кож и пленочных материалов предусматривают применение высоких (80-90 %) концентраций ОР (этил- и бутилацетат, изопропиловый спирт, циклогексанон), а также дорогих и дефицитных красителей-микролитов. Это приводит к падению прочности материала, ухудшает потребительские свойства изделий, создает повышенную опасность при практической реализации технологического процесса. В этой связи научно обоснована и разработана технология печатания с использованием составов на основе органических пигментов с минимальной концентрацией ОР. Установлено, что лучшие результаты достигаются при применении циклогексанона в пониженной концентрации 10-15% практически без потери массы ПВХ-пленки ($-\Delta m = 2-4 \%$). В указанных условиях полярный ОР вызывает поверхностную модификацию пленки,



делая ее более реакционноспособной по отношению к функциональным группам (ОН, СООН и др.) компонентов пигментного печатного состава, способствуя более прочному адгезионному закреплению частиц красителя и повышению прочности окрасок.

На основании оценки агрегативной устойчивости (порог коагуляции) латексной композиции, ее реологических свойств, адгезионной и когезионной прочности пленок латексов в присутствии предконденсатов терморезактивных смол и потенциально кислых катализаторов разработан следующий состав пигментной печатной краски, % масс.: пигмент ТП- х; латекс БНК 40/4 (пленкообразователь) – 10-12; латекс БНК 20/35 (загущающий агент) – 7-8; карбамол ЦЭМ – 7-9; хлорид аммония (10 %-ный

раствор) – 0.5-1.0; гидроксид аммония (3.5 %-ный раствор) (создание щелочной среды) – у; диоктилфталат – 4-5; циклогексанон – 10-15; ПВХ смола С7059М – 10-20; загуститель (водный раствор) – до 100. Данный состав имеет необходимые реологические характеристики (динамическая вязкость, структурированность, степень тиксотропного восстановления структуры и ее кинетическая устойчивость) и позволяет получать на гидрофобном ПВХ-пленочном покрытии четкие рисунки с высокой устойчивостью окрасок к трению (СТ, МТ) мокрым обработкам и химической чистке (ХЧ). Следует отметить снижение липкости покрытия столовой клеенки на тканевой основе и лучшее сохранение ее прочностных характеристик (таблица 8).

Таблица 8 – Потребительские свойства столовой клеенки с набивными рисунками

Технология печати	Четкость контура, 10^{-3} м	Интенсивность окраски, ГKM	Липкость покрытия, усл. ед.	Предел прочности на разрыв, Н	Прочность окраски, балл		
					СТ	МТ	ХЧ
ОАО «Икофлок»	0.425	18.8	12	8.8	3-4	3	4/5/5
Разработанная пигментная композиция	0.380	17.3	7	14.5	4	3-4	5/5/5

Испытания разработанной экотехнологии печатания пигментами на агрегате фирмы «Коломбо» (Италия) (ОАО «Икофлок», Санкт-Петербург) подтвердили получение продукции высокого качества при снижении концентрации паров ОР в воздухе печатного цеха в 7-8 раз и на 25-30 % интегрального показателя тяжести труда.

Еще одним примером разработки экотехнологий колорирования текстиля является создание безбензинового способа художественной росписи шелковых и шерстяных тканей в технике холодного батика с исключением применения пожароопасных ОР (бензин, ацетон, уайт-спирит и др.).

Анализ уравнения

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{2\sigma \cos\theta}{8\eta L}$$

свидетельствует о возможности увеличения скорости окрашивания ткани при снижении величины поверхностного натяжения (σ) и повышении смачивающей способности раствора ($\cos\theta$). Это возможно при использовании ПАВ с повышенной смачивающей способностью. Установлено, что при замене этанола или диметилкетона в составе красящей композиции на ПАВ с синергетическим характером действия (сульфосид 61) скорость окрашивания тканей имеет соизмеримые значения (таблица 9).

Таблица 9 – Сравнительная скорость окрашивания тканей в присутствии ОР и ПАВ

Ускоритель окрашивания	Скорость окрашивания ткани, 10^{-5} м/с			
	Кислотный ярко-красный Н8С		Активный ярко-фиолетовый 4КТ	
	шерсть	шелк	шерсть	шелк
ПАВ:				
Метаупон	10.55	9.56	9.44	6.56
Сульфосид 61	13.11	11.33	12.22	9.44
ОР:				
Диметилкетон	9.74	8.10	8.70	7.89
Этанол	10.75	10.64	9.44	8.33

Спектрофотометрическим методом показано, что введение в красящую композицию сульфосода 61 способствует дезагрегации и повышению растворимости красителей, получению интенсивных, равномерных и прочных окрасок. При применении активных красителей отмечено повышение степени их ковалентной фиксации в среднем на 5-7 %. Рекомендован режим фиксации красителей в среде влажного насыщенного пара при 102-108 °С в течение 30-40 минут.

В соответствии с техникой холодного батика перед росписью ткани на ней ручным или шаблонным способом с помощью резервного состава формируется контур рисунка, непроницаемый для красящего раствора. В результате проведенных исследований вместо резервов на основе раствора резинового клея в бензине предложены резервные составы, содержащие эффективные гидрофобизаторы, препятствующие проникновению окрашенного раствора через контурную линию рисунка ($\Gamma_{\text{общ}}$ – проницаемость контура; Δl – четкость контура) (таблица 10).

Таблица 10 – Безбензиновые резервные составы и качество контуров рисунка на ткани

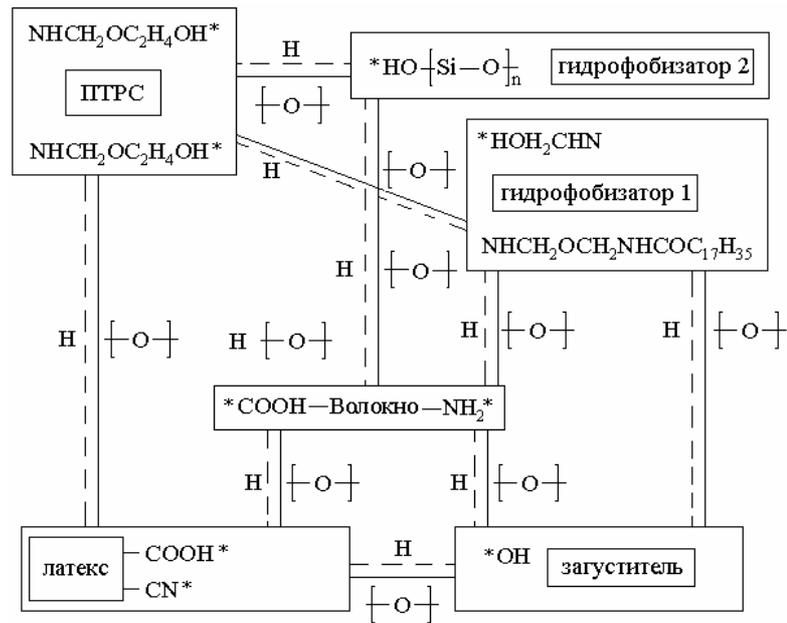
Компоненты состава	Концентрация, г/кг		Качество контура рисунка					
			Состав 1		Состав 2		Состав 3	
	Состав 1	Состав 2	$\Gamma_{\text{общ}} \cdot 10^{-3}, \text{ м}$	$\Delta l \cdot 10^{-3}, \text{ м}$	$\Gamma_{\text{общ}} \cdot 10^{-3}, \text{ м}$	$\Delta l \cdot 10^{-3}, \text{ м}$	$\Gamma_{\text{общ}} \cdot 10^{-3}, \text{ м}$	$\Delta l \cdot 10^{-3}, \text{ м}$
Пигмент ТП	х	х						
Предконденсат ТРС	62.5	54.0						
Латекс	75.0	54.0						
Гидрофобизатор 1	–	108.0	0.15	0.5	0.25	0.3	0.40	0.6
Гидрофобизатор 2	375.0	–						
Мягчитель	25.0	27.0						
Катализатор	7.5	5.5						
Загуститель (водный р-р)	До 1000							

Примечания: 1) Приведены составы для машинного способа нанесения рисунка; 2) Количественные соотношения компонентов резервных составов оптимизировались методом математического планирования и анализа результатов эксперимента (Бокса-Уилсона).

Методом ИК-спектроскопии доказано наличие химических взаимодействий компонентов резервного состава с белковыми волокнами, что обуславливает прочное адгезионное закрепление контурных линий рисунка на ткани (**рисунок 4**).

На основании реологических исследований оптимизированы значения эффективной вязкости резервных составов для ручного (трубочка) и шаблонного способов формирования контуров рисунка на ткани. Выявлено снижение их вязкости после 4-5 суток хранения.

Оценка качества художественной росписи тканей по разработанной экотехнологии показала возможность получения четких рисунков с интенсивными и прочными окрасками при сохранении ценных свойств шелковых и тонких шерстяных тканей. Реализация безбензинового способа росписи тканей на участке батицирования ПТГО «Север» (Санкт-Петербург) позволила исключить случаи возникновения пожаров, улучшить условия труда и повысить качество художественно-колористического оформления изделий.

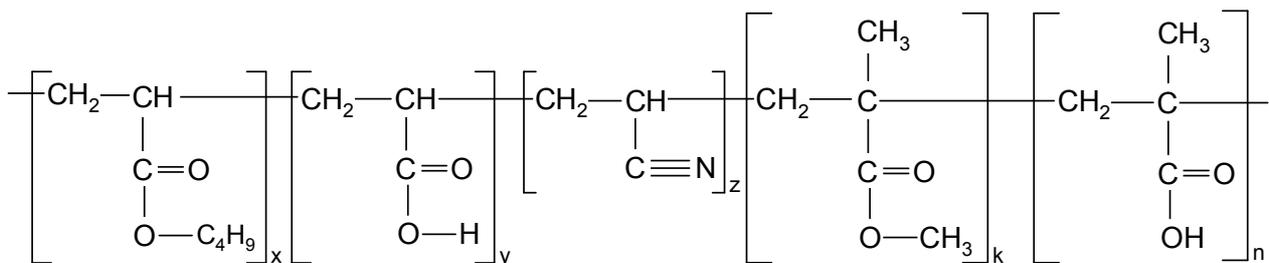


* отмечены группы, способные к образованию водородных и эфирных (химических) связей (H - водородная связь, $-\text{O}-$ - эфирная связь)

Рисунок 4 – Схема физико-химических взаимодействий компонентов системы «водный резервный состав – белковое волокно».

Раздел 3.5 содержит результаты теоретических и экспериментальных исследований, направленных на создание малоотходных экотехнологий печатания и заключительной отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов на основе применения водных дисперсий карбоксилированных синтетических латексов.

При выполнении эксперимента выявлена перспективность применения латекса МН-10 со средней степенью карбоксилирования



В результате измерения поверхностного натяжения водных дисперсий латексов различного сополимерного состава и определения размера их глобул (метод светопропускания) установлено, что дисперсия латекса МН-10 обладает низкими значениями поверхностного натяжения ($\sigma=36.7$ мН/м) и имеет средний размер частиц в интервале 100-150 нм, что обеспечивает эффективное смачивание волокнистого субстрата и активное объединение частиц в процессе формирования пленки на поверхности текстильного материала.

С целью обеспечения необходимых печатных свойств пигментных композиций дана оценка их агрегативной устойчивости и реологических свойств. Установлено, что вязкие составы на основе латекса МН-10 являются псевдопластическими системами с высокой структурированностью, динамической устойчивостью и степенью

тиксотропного восстановления структуры (96-98 %). Это обеспечивает быстрое восстановление вязкости после снятия нагрузки и получение печатных рисунков с высокой четкостью контура.

Оптимизирован интервал значений pH (8.5-10.0), в котором наблюдается наиболее полная ионизация COOH-групп латекса и происходит повышение его вязкости до 35-40 Па·с, что связано с выпрямлением и ориентацией макромолекул, вследствие взаимного отталкивания ионизированных COO⁻ групп с последующим набуханием сольватных оболочек в «центрах загущения» системы.

Для процесса приготовления загусток и печатных красок важен установленный факт пропорционального повышения вязкости дисперсии латекса МН-10 с ростом концентрации щелочного агента (NH₄OH) (**рисунок 5**),

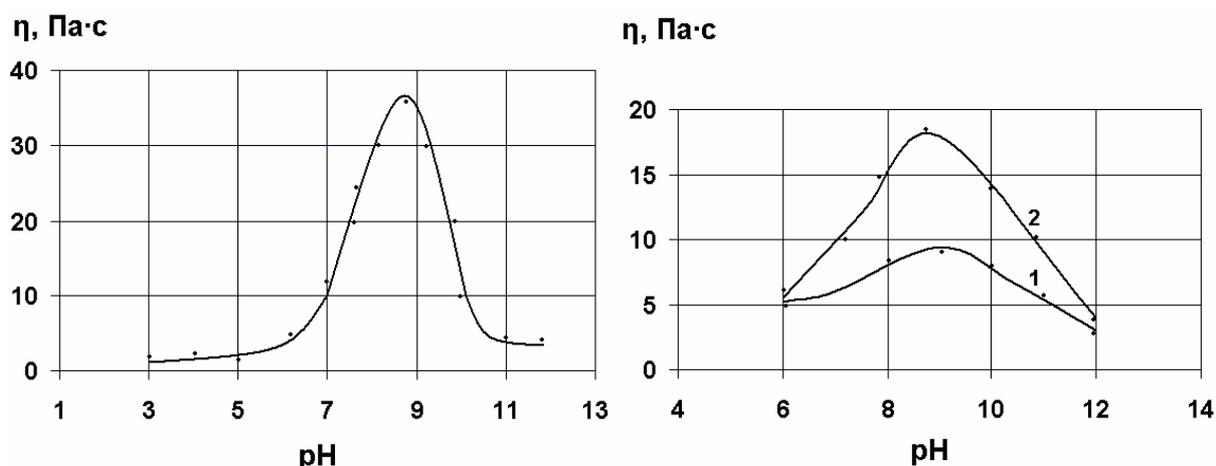


Рисунок 5 – Закономерности изменения вязкости дисперсии латекса МН-10 в щелочной среде:
1 – NH₄OH (12.5 %); 2 – NH₄OH (25 %).

что позволяет прогнозировать и регулировать их вязкость в процессе приготовления.

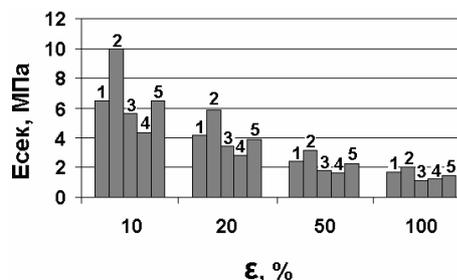
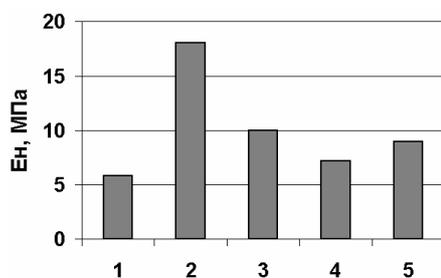
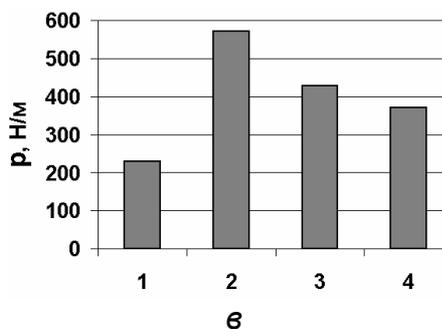
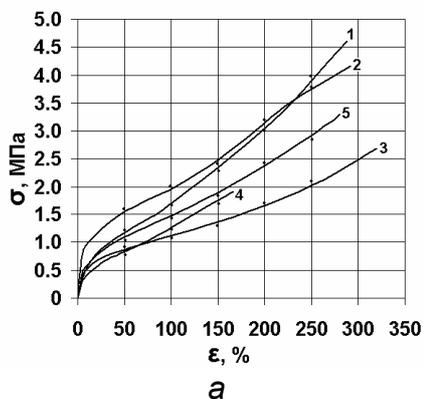
С целью повышения устойчивости пигментных окрасок к трению до 4-5 баллов, снижения жесткости грифа напечатанной ткани в состав краски на основе латекса МН-10 рекомендовано введение специальных смягчителей (кремнийорганический препарат ПМС-200 и воск Ultralaube E-620). Наличие совокупной пленки латекса и полимера-смягчителя способствует более прочному закреплению частиц пигмента и снижению коэффициента трения с эффектом «проскальзывания» при фрикционном воздействии.

На основании анализа диаграмм растяжения латексных пленок, значений их разрывной прочности, начального и секущего модулей жесткости доказано, что введение указанных препаратов позволяет снизить величину разрывного напряжения, повысить эластичность, уменьшить их жесткость на изгиб (улучшение потребительских свойств напечатанных изделий). Увеличение прочности окрасок подтверждается высокими значениями адгезии пленки печатной краски (400-450 Н/м) к целлюлозосодержащему текстильному материалу (**рисунок 6**).

На основании проведенных исследований разработана рецептура малокомпонентного пигментного состава на базе латекса МН-10, применение которого по технологической схеме «печать-сушка (90 °С)-термообработка (150 °С, 3 мин.)» позволяет получить на текстильном материале качественные рисунки при сохранении мягкости напечатанной ткани (**таблица 11**). Отсутствие в данном составе предконденсатов терморезактивных смол и катализаторов обуславливает его высокую стабильность и исключение выделения формальдегида в процессах высокотемпературных

обработок. Малое количество нетоксичных продуктов в печатной краске позволяет снизить расход и стоимость химических материалов, улучшить условия труда в печатном цехе текстильно-отделочного предприятия.

Номер образца	1	2	3	4	5
σ_p , МПа	4.6±0.2	4.2±0.2	2.7±0.1	1.9±0.1	3.3±0.2
ϵ_p , %	288±2	292±2	320±2	167±1	280±2



б

Рисунок 6 – Физико-механические и адгезионные характеристики пленок пигментных красок на основе латекса МН-10 (Instron-1122):

1 – латекс МН-10; 2 – латекс МН-10 ($\eta=8.6$ Па·с); 3 – латекс МН-10 + E-620; 4 – латекс МН-10 + ПМС-200; 5 – латекс МН-10 ($\eta=13.1$ Па·с).

Таблица 11 – Состав пигментной композиции на основе латекса МН-10 и качество печати при ее применении

Компонент состава	Концентрация, %	Показатели качества печати	Значения показателя		
			х/б	вискозная	хл/пэф
Латекс МН-10	92	Устойчивость окраски к сухому трению, балл	5	5	5
NH ₄ OH (25 %)	1	Устойчивость окраски к мокрому трению, балл	5	5	5
Ultralaube E-620	4	Устойчивость окраски к стирке, балл	5/5/5	5/5/5	5/5/5
Пигмент	3	Интенсивность окраски, F (R)	21.0	22.3	21.4
		Жесткость ткани, мкН·см ²	1200	800	1100

Применение загусток на основе латекса МН-10 перспективно для процесса печатания активными красителями. Это связано с отсутствием взаимодействия хромофорных анионов красителя с ионизированными карбоксильными группами сополимера латекса, наличием в составе предлагаемой загустки щелочного агента, одновременно выполняющего функцию активатора загущения и компонента создающего среду для образования ковалентной связи между красителем и волокном. В отличие от традиционной технологии печати пленка краски на основе латекса МН-10 ос-

тается на волокне и препятствует десорбции активного красителя при промывке напечатанной ткани и его накоплению в сточных водах. Наличие такой пленки вокруг нитей ткани придает ей эффект малосминаемости, что позволяет говорить о совмещении процессов печатания и заключительной отделки.

На основании выполненных исследований для печатания активными красителями предложена комплексная загустка «манутекс RS + латекс МН-10 (1:3) + латекс А-7Ф (мягчитель)», имеющая высокие показатели структурированности (Пс более 20) и степени тиксотропного восстановления структуры (более 85 %), что при относительно невысокой вязкости покоя (15-20 Па·с) позволяет формировать на хлопчатобумажной ткани качественные печатные рисунки с высокими показателями степени ковалентной фиксации красителя и устойчивости окрасок (**таблица 12**).

Таблица 12 – Качество печати хлопчатобумажной ткани активными красителями с применением комплексной загустки на основе латекса МН-10

Показатели качества печати		Манутекс RS + латекс МН-10=1:3		[Манутекс RS + (латекс МН-10 + А-7Ф)]; ()=1:1, []=1:3					
Устойчивость окраски к сухому трению, балл (СТ)		5		5					
Устойчивость окраски к мокрому трению, балл (МТ)		5		5					
Устойчивость окраски к стирке, балл (С)		5/5/5		5/5/5					
Интенсивность окраски, функция ГKM		11.2		12.9					
Жесткость ткани, мкН·см ²		1600		1430					
Резкость контура рисунка, 10 ⁻³ м		0.25		0.20					
Степень пропечатки ткани, %		97.8		97.5					
Степень ковалентной фиксации активного красителя, %									
винилсульфоновый (ВС)		89.4		90.1					
моноклортриазинный (МХТ)		90.5		91.5					
бифункциональный (БФ)		94.5		95.9					
«Альгинат натрия + латекс МН-10»	ГKM	СТ	МТ	С, 60 °С	Степень фиксации, %			Δl, мм	СП, %
					ВС	МХТ	БФ		
1:1	3.16	5	5	5/5/5	85.1	89.3	92.4	0.15	97.5
3:1	3.32	5	5	5/5/5	87.2	88.5	90.3	0.20	98.0
1:3	3.37	5	5	5/5/5	85.4	89.6	92.7	0.15	97.9

Одновременно отмечается повышение механической прочности и несминаемости ткани (при печатании грунтовых рисунков значения СУВ = 180-190 град.).

Методом микрофотографирования подтверждено наличие вокруг целлюлозного волокна полимерной пленки после печатания и промывки ткани (**рисунок 7**). Методом ИК-спектроскопии доказано, что высокая прочность закрепления полимерной пленки вокруг волокна обусловлена образованием химических связей между СООН-группами латекса МН-10 и ОН-группами целлюлозы в условиях высокотемпературной фиксации активных красителей (**рисунок 8**) (пленка не удаляется с волокна при 4-х кратной обработке в циклогексаноне).

Разработанные рецепты и режимы печатания хлопчатобумажных тканей активными красителями представлены в **таблице 13**.

Реализация разработанной технологии печати в производственных условиях позволяет повысить степень полезного использования активных красителей при их меньшем поступлении в промывные и сточные воды предприятия.

Для малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей разработан состав аппрета на основе латекса МН-10, предконденсатов) термореактивных смол и хлорида магния, обеспечивающего высокие показатели несминаемости (220-240 °) при сохранении мягкости и прочности текстильного материала.



Рисунок 7 – Микрофотографии целлюлозного волокна до и после процесса печати.

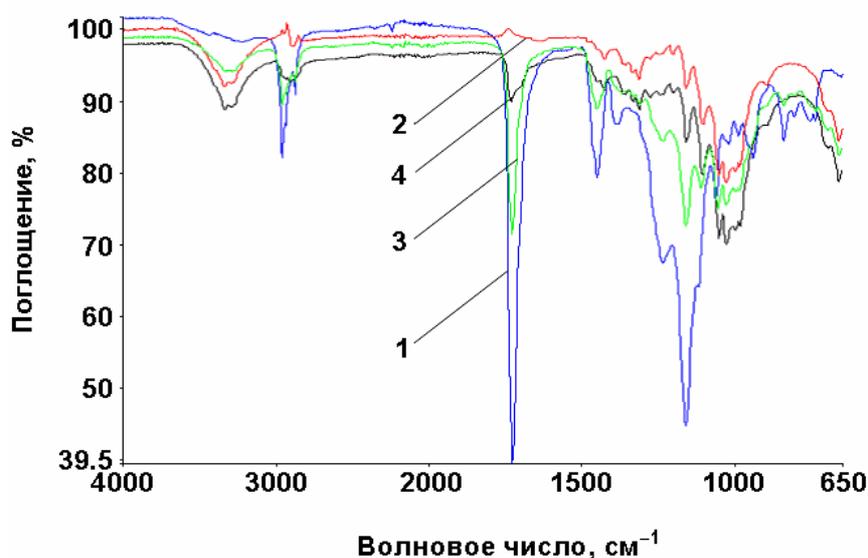


Рисунок 8 – ИК-спектры исследуемых образцов:

1 – пленка латекса МН-10; 2 – исходное целлюлозное волокно; 3 – волокно, обработанное латексом МН-10; 4 – волокно, обработанное латексом МН-10 с последующей 4-х кратной промывкой в циклогексаноне.

Таблица 13 – Экотехнология печати хлопчатобумажных тканей активными красителями

Рецепт печатной краски, г/кг	Режим печатного процесса
Краситель – 10 Мочевина – 100 Лудигол – 10 Загустка – 520 [Манутекс RS+(МН-10+А-7Ф)]=1:3 (1 : 1) Вода – 360	Печатание Сушка – 60-70 °С Термообработка при 150 °С – 3 минуты Промывка: 1. Холодной водой 2. Теплой водой 3. Мыловка при 90 °С – 2 минуты 4. Тёплой водой 5. Холодной водой Сушка – 60-70 °С

С целью комплексной отделки предложена аппретирующая композиция, состоящая из латекса МН-10, фторуглеродной смолы Tubicout HP-27, циклической ди-

метиллоэтиленмочевины и катализатора, применение которой в режиме однократной пропитки ткани сообщает ей эффекты малосминаемости, водо- и грязеотталкивания, легкой отстирываемости при сохранении прочностных характеристик, мягкости и наполненности грифа (таблица 14).

Таблица 14 – Качество комплексной заключительной отделки хлопчатобумажных тканей

Состав аппрета	Концентрация, г/л	СУРС, град	Жесткость, мкН·см ²	Снижение водопоглощения, %	Снижение разрывной нагрузки, %	Содержание свободного СН ₂ О, мкг/г ткани
МН-10 (рН=8) Карбамол ЦЭМ MgCl ₂ Tubicout HP-27	20	220	450	88.0	27.5	180
	20					
	3					
	15					
МН-10 (рН=8) Карбамол ЦЭМ Флир MgCl ₂ Tubicout HP-27	20	240	450	89.4	25.0	200
	20					
	30					
	3					
	15					

Созданные экотехнологии заключительной отделки при их реализации на установленном оборудовании (без промывки) характеризуются высокими показателями ресурсосбережения, резким снижением выделения и содержания формальдегида на ткани, что соответствует требованиям современных стандартов безопасности и качества текстильной продукции.

В четвертой главе диссертации с целью повышения эффективности обесцвечивания и очистки промывных и сточных вод после реализации экотехнологий колорирования текстильных материалов рекомендован метод, основанный на фотохимической деструкции красителей (УФ-облучение в присутствии пероксида водорода) с последующей микробиологической доочисткой продуктов распада.

Определены условия проведения фотохимической деструкции ряда азокрасителей, установлено, что ее максимальная скорость проявляется в щелочной среде (рН=10.5). Предложен механизм деструктивного окисления азокрасителей с идентификацией промежуточных химических продуктов распада. Установлено, что эти продукты не токсичны и не представляют опасности для микроорганизмов природных водоемов и биоценоза активного ила биологических станций очистки.

Разработанный метод целесообразно использовать при реализации схемы локальной очистки сточных вод красильно-отделочных производств текстильных предприятий и организации водооборота с целью снижения водопотребления и объема обрабатываемых промышленных стоков.

Пятая глава диссертации (методическая часть) содержит описание объектов и методов, использованных при выполнении диссертационной работы. Обработка экспериментальных данных осуществлялась с применением ПЭВМ и специализированного программного обеспечения (Statistica, Match Cad 2000, MS Excell и др.).

Приложение к диссертации включает документы (авторские свидетельства, патенты, акты производственных испытаний и внедрений и др.), подтверждающие научную новизну и практическую значимость результатов диссертационного исследова-

дования, направленного на создание ресурсосберегающих экотехнологий отделки текстильных материалов.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ:

1. На основании анализа показателей ресурсозатрат, токсикологической и экологической составляющих химико-технологических процессов отделки текстильных материалов выявлена их достаточно высокая опасность для человека и окружающей среды, что обуславливает актуальность совершенствования и модернизации существующих, а также создания принципиально новых отделочных экотехнологий.

2. С учетом химического строения и свойств красителей, поверхностноактивных и текстильно-вспомогательных веществ осуществлена их классификационная оценка по степени токсикологической и экологической безопасности в условиях реализации отделочных технологий, а также при их содержании на текстильных материалах, в воздухе и сточных водах текстильно-отделочных предприятий. Определены группы химических веществ и препаратов, требующих исключения или замены при проведении технологических процессов.

3. Для операций подготовки текстильных материалов научно обоснована и доказана перспективность применения газо-жидкостных сред с минимальным содержанием водной фазы. Установлено, что реализация ресурсосберегающих процессов пенного шлихтования, эмульсирования, беления, мерсеризации хлопчатобумажных и карбонизации шерстяных материалов позволяет минимизировать потерю прочности волокон, повысить качество подготовки, сократить расход тепловой и электрической энергии, улучшить условия труда и уменьшить объем производственных сточных вод.

4. Теоретически обоснованы и разработаны экотехнологии колорирования текстильных материалов на базе применения бифункциональных активных красителей и процесса рециркуляционного крашения с многократным повторным использованием красильных ванн. На основе электронных представлений дано объяснение высокой реакционной способности бифункциональных красителей, экспериментально доказана их диффузионная активность и устойчивость к гидролизу при повышенных температурах. При проведении рекомендуемых процессов крашения и печати получены качественные рисунки и окраски с высокими колористическими и прочностными показателями. Отмечено, что минимальная десорбция бифункциональных активных красителей при промывке текстильного материала позволяет исключить замыв фона ткани и резко сократить их концентрацию в промывных и сточных водах.

Установлено, что при рециркуляционном крашении шерстяных тканей сохраняется высокий уровень выбираемости кислотных и кислотных металлокомплексных красителей и возможно получение окрасок высокого качества при пятикратном повторном использовании красильных ванн. Методами биотестирования с применением объектов *Clorella Vulgaris* и *Daphna Magna Straus* выявлено снижение индекса токсичности остаточных красильных ванн после каждого цикла крашения. Установлена взаимосвязь между химическим строением исследованных красителей и их токсичностью, которая максимальна для кислотных антрахиноновых и минимальна – для кислотных металлосодержащих красящих веществ.

5. Дано обоснование принципу построения отделочных экотехнологий за счет совмещения операций и получения комплексного эффекта отделки текстильных материалов, эффективность которого подтверждена разработанными процессами пигментной печати и заключительной отделки тканей военного ассортимента и специального назначения. Предложена композиция на основе латекса ЛМФ-3 (поли-1,1-

дигидрофторгептилакрилат), придающая в режиме однократного аппретирования тканям из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон комплекс устойчивых специальных свойств (водо-грязе-маслоотталкивание, малосминаемость, огнестойкость, устойчивость к гниению и др.). Доказано, что переход к вспененным аппретам с кратностью 10-15 позволяет снизить температуру и продолжительность тепловой обработки, уменьшить количество выделяемых газообразных вредных веществ. Для совмещенного способа пигментной печати и заключительной отделки целлюлозосодержащих тканей рекомендован вспененный состав на основе латексов ЛМФ-3 и БНК 20/35, обеспечивающий высокое качество узорчатой расцветки и комплекс улучшенных потребительских и специальных свойств.

6. В результате исследования процессов печатания материалов с поливинилхлоридным пленочным покрытием и росписи тканей в технике холодного батика реализован перспективный подход к созданию экотехнологий отделки, основанный на снижении концентрации или полном исключении применения токсичных, взрыво- и пожароопасных органических растворителей. В данном направлении разработана технология печатания пленочных материалов пигментными составами с минимальной концентрацией (10-15%) циклогексанона, активирующего поверхность ПВХ-покрытия. Определены условия получения высококачественной печати с рассмотрением механизма формирования окрасок повышенной прочности. Доказано улучшение потребительских свойств столовой клеенки на тканевой основе при реализации предлагаемой технологии со снижением концентрации паров органических растворителей в воздухе рабочих помещений в 7-8 раз, что позволяет улучшить условия и обеспечить безопасность труда со снижением на 25-30% интегрального показателя его тяжести. Для процесса художественной росписи шелковых и шерстяных тканей в технике холодного батика разработаны красящие композиции и резервные составы, не содержащие органических растворителей (бензин, этиловый спирт, ацетон и др.). Установлено, что использование ПАВ синергетического действия (сульфосид 61) вместо этанола и диметилкетона увеличивает скорость окрашивания ткани (активные красители), способствует получению интенсивных и прочных окрасок. Предложены безбензиновые резервные составы для формирования рисунков на ткани, дано объяснение водонепроницаемости и высокой адгезии контурных линий, исходя из образования большого числа связей в системе «резервный состав-белковый субстрат». Практическое применение разработанной экотехнологии позволило исключить случаи возникновения пожаров на участках батицирования тканей с улучшением условий труда и повышением уровня художественно-колористического оформления изделий.

7. Реализована концепция к созданию экотехнологий печатания и заключительной отделки хлопчатобумажных текстильных материалов, основанная на применении водных дисперсий латекса МН-10 со средней степенью карбоксилирования. Исследованы реологические и печатные свойства пигментных композиций на основе данного латекса, описан механизм его загущения в щелочной среде. В результате оценки свойств композиционных пленок рекомендованы малокомпонентные бесформальдегидные пигментные составы и режимы их применения. Для печати активными красителями созданы композиционные загустители (латекс МН-10 + соли альгиновой кислоты) и составы, позволяющие повысить прочность окрасок и сообщить ткани эффект несминаемости. Методами ИК-спектроскопии и микрофотографирования доказано образование пленки латекса вокруг целлюлозного волокна, препятствующей десорбции активного красителя и снижающей его поступление в промывные и сточные воды. Разработаны аппретующие композиции на основе латекса МН-10 для малосминаемой и комплексной отделки хлопчатобумажных тканей с пониженной

концентрацией компонентов. Экологическая заключительная отделка реализуется на установленном оборудовании, характеризуется высокими показателями ресурсосбережения, снижением выделения формальдегида и его содержания на ткани, что соответствует современным требованиям безопасности и качества текстильной продукции.

8. Совместно с кафедрой инженерной химии и промышленной экологии СПГУТД для обесцвечивания и очистки промывных и сточных вод после процессов экологирования текстильных материалов разработан эффективный метод, основанный на фотохимической деструкции красителей (УФ-облучение в присутствии пероксида водорода) с последующей микробиологической доочисткой продуктов распада. Определены оптимальные условия для фотодеструкции азокрасителей с рассмотрением механизма их окисления и идентификацией промежуточных продуктов. Отмечена перспективность данного метода для организации схем локальной очистки сточных вод и водооборота красильно-отделочных производств текстильных предприятий с целью снижения водопотребления и объемов промышленных стоков.

9. Разработанные ресурсосберегающие и экологически ориентированные технологии отделки текстильных материалов широко апробированы в промышленности (ОАО «Моготекс», ОАО «Невская Мануфактура», ОАО «Узор», ПТГО «Север», ООО «Юнти», АО «Норд-Синтез», ОАО «Тейковская Мануфактура», ОАО «Икофлок» и др.) и внедрены в производство с высокими показателями технико-экономической эффективности и экологической безопасности, обусловленной улучшением условий труда и снижением загрязнения окружающей среды.

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в журналах, входящих в Перечень ВАК РФ

1. Епишкина, В. А. Особенности печатания изделий с ПВХ-пленочным покрытием составами с низкой концентрацией органических растворителей / В. А. Епишкина, А. М. Киселев, М. А. Завьялова, А. В. Февралитин // Текстильная химия. - 1996. - № 2(9). - С. 70-76.

2. Епишкина, В. А. Совершенствование художественной росписи шелковых тканей / Н. А. Горидько, Л. А. Ковжин, А. М. Киселев, Епишкина В. А. // Текстильная химия. - 1998. - №1(13). - С. 60-63.

3. Епишкина, В. А. О возможности снижения экологической нагрузки в процессах отделки текстильных материалов / В. А. Епишкина, М. Б. Архипова, А. М. Киселев // Экология и промышленность России. - 2000. - № 4. - С. 58-69.

4. Епишкина, В. А. Крашение шерстяных материалов кислотными красителями с рациональным использованием воды / Я. С. Бойко, В. А. Епишкина, А. М. Киселев, С. В. Спицкий // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2003. - №3. - С. 64-67.

5. Епишкина, В. А. Печатание материалов с ПВХ-пленочным покрытием водными пигментными составами / В. А. Епишкина, В. В. Нахратов, А. М. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2001. - № 5. - С. 52-55.

6. Епишкина, В. А. Особенности процесса пенной карбонизации шерстяных тканей / О. В. Березкина, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2005. - № 4. - С. 37-40.

7. Епишкина, В. А. Реологические и печатные свойства синтетических загустителей для пигментной печати / В. А. Епишкина, Р. Н. Целмс, В. К. Васильев, А. М. Кисе-

лев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2006. - № 6. - С. 86-92.

8. Епишкина, В. А. Получение рельефных рисунков на текстильных материалах по технологии пигментной печати / К. В. Четвериков, В. А. Епишкина, Т. В. Ковалева, А. М. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2007. - № 1. - С. 61-64.

9. Епишкина, В. А. Использование акриловых сополимеров в процессе печатания активными красителями / В. А. Епишкина, Р. Н. Целмс, В. К. Васильев, А. М. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2008 - №2. - С. 59-62.

10. Епишкина, В. А. О свойствах и взаимодействии латексных пленок в процессе пигментной печати / Р. Н. Целмс, В. А. Епишкина, Е. С. Цобкалло, А. М. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2009. - №3. - С. 60-63.

11. Епишкина, В. А. Экологически адаптированные технологии крашения и отделки декоративных мебельных тканей / В. А. Епишкина, Р. Н. Целмс, С. В. Спицкий, А. М. Киселев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. - 2009. - № 5. - С. 55-59.

Статьи в отечественных и зарубежных журналах

12. Степанова, В. А. Применение пен для заключительной отделки текстильных материалов / А. А. Хархаров, А. М. Киселев, В. А. Степанова, А. В. Филиппов // Информационный листок ЦНИИТЭИЛегпром - 1981. - 2 с.

13. Epishkina, V. A. Использование вязких пен в процессе текстильной печати / V. A. Epishkina, A. M. Kiselev, A. A. Charcharov // Journal of Textile Printing. – 1982. - V. 14. - № 3. - P. 33-35.

14. Епишкина, В.А. Пенный способ печатания декоративных стеклотканей пигментами / Н. И. Минина, А. М. Киселев, В. А. Епишкина, А. А. Хархаров // Информационный листок ЦНИИТЭИЛегпром. - 1984. - 3 с.

15. Epishkina, V. A. Использование пен в отделочных процессах текстильных материалов / V. A. Epishkina, A. M. Kiselev, A. V. Fevralitin, O. V. Beriozkina // Journal of Fibres and Textiles of Eastern Europe. – 1996. - V. 12. - № 3. - P. 48-51.

16. Епишкина, В. А. Совершенствование технологий отделки текстильных материалов – как путь улучшения экологической ситуации в красильно-отделочном производстве / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Вестник СПГУТД. - 1999. - № 3. - С.101-110.

17. Епишкина, В. А. Возможности улучшения экологической ситуации при заключительной отделке хлопчатобумажных тканей / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Сборник статей аспирантов и докторантов СПГУТД. - 2000. - С. 146-151.

18. Епишкина, В.А. Исследование процесса пенной карбонизации / О. В. Березкина, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Сборник статей аспирантов и докторантов СПГУТД. - 2000. - С. 73-79.

19. Епишкина, В. А. Разработка технологии устойчивой огнезащитной отделки декоративных тканей / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Вестник СПГУТД. - 2003. - С. 64-69.

20. Епишкина, В. А. Оценка эффективности применения акриловых сополимеров для печатания текстильных материалов / Р. Н. Целмс, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Сборник статей аспирантов и молодых ученых СПГУТД. - 2007. - С. 86-93.

21. Епишкина, В. А. Оценка токсичности красильных ванн при рециркуляционном крашении / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Вестник СПГУТД. - 2010. - № 2. - С. 24-27.

22. Епишкина, В. А. Комплексная технология отделки тканей специального назначения // Вестник СПГУТД. - 2011. - № 2. - С. 17-20.

Статьи в научных сборниках и материалах Конгрессов и конференций

23. Епишкина В. А. Применение печатных пен для узорчатой расцветки декоративных стеклотканей пигментами / А. М. Киселев, В. П. Кононенко, В. А. Епишкина // Сб. научн. тр. молодых преподавателей Московского текст. ин-та им. А. Н. Косыгина. - М. - 1984. - С. 82-85.

24. Епишкина, В. А. Печатание текстильных материалов пенными композициями / В. А. Епишкина, А. М. Киселев, А. А. Хархаров // Материалы межд. конф. «Текстиль-84». - Иваново. - 1984. - С. 136-139.

25. Епишкина, В. А. Печатание декоративных стеклотканей пигментами в виде вязких стабильных пен / В. А. Епишкина, А. А. Хархаров, А. М. Киселев, Р. К. Розенбах // Сб. научн. тр. конф. «Современные методы отделки текст. мат-лов». - Иваново. - 1986. - С. 96-98.

26. Епишкина, В. А. Применение загущенных композиций для печати стеклотканей пигментами / А. В. Федорова, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Материалы конф. «Создание конкурентоспособной продукции легкой пром-сти». - Киев. - 1989. - С. 76-80.

27. Епишкина, В. А. Узорчатая расцветка изделий с ПВХ-пленочным покрытием / В. А. Епишкина, А. М. Киселев, Л. С. Грачева, М. А. Юрина // Материалы 1 Конгресса Российского союза химиков-текстильщиков и колористов (РСХТК). - М. - 1994. - С. 86-87.

28. Епишкина, В. А. Узорчатая расцветка пленочных ПВХ-покрытий с минимальным использованием органических растворителей / В. А. Епишкина, М. А. Юрина, Л. С. Грачева, А. М. Киселев // Сб. научн. трудов «Охрана окружающей среды и ресурсосбережение». - СПб. - СПГУТД. - 1995. - С. 26-30.

29. Епишкина, В. А. Водные пигментные композиции для колорирования изделий с ПВХ-пленочным покрытием / М. А. Завьялова, А. М. Киселев, В. А. Епишкина, Л. С. Грачева, Л. А. Ковжин // Материалы 2 Конгресса РСХТК. - Иваново - 1996. - С. 136-139.

30. Епишкина, В. А. Карбонизация шерстяных тканей в пенной среде / В. А. Епишкина, О. В. Березкина, А. М. Киселев, А. А. Стрелков // Сб. научн. тр. межд. конф. «Актуальные проблемы химии и химической технологии» (Химия-97). - Иваново. - 1997. - С. 64-68.

31. Епишкина, В. А. Одновременное придание многофункциональных свойств смешанным тканям / А. В. Февралитин, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Сб. научн. тр. конф. «Современные проблемы текст. и легкой пром-сти». - М. - РЗИТЛП. - 1998. - С. 36-38.

32. Епишкина, В. А. Исследование процесса пенной карбонизации шерстяных тканей / А. М. Киселев, В. А. Епишкина, О. В. Березкина // Материалы межд. конф. «Актуальные проблемы современной текст. пром-сти». - Кутаиси - 1998. - С. 94-97.

33. Епишкина, В. А. Специальные способы узорчатой расцветки пигментами в дизайне текстиля / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Сб. научн. тр. конф. «Дизайн в России: проблемы теории и практики». - СПб - СПГУТД. - 1998. - С. 161-164.

34. Епишкина, В. А. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // Материалы конф. «Новое в текст. пром-сти» (Наука-99). - Димитровград. - ДИТУД. - 1999. - С. 19.

35. Епишкина, В. А. Водная печать материалов с ПВХ-покрытием / В. В. Нахратов, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы 3 Конгресса РСХТК*. - М. - Москва. - 2000. - С. 58-63.
36. Епишкина В.А. Возможности улучшения экологической ситуации на текстильно-отделочных предприятиях / В.А. Епишкина, А.М. Киселев // *Материалы конф. «Достижения текст. химии в производство» (Текстильная химии-2000)*.-Иваново, 2000.- С. 180-184.
37. Епишкина, В. А. Оценка токсичности красителей и ТВВ, используемых при отделке текстильных материалов / В. А. Епишкина, М. Б. Архипова, Л. Я. Терещенко, А. М. Киселев // *Сб. научн. тр. конф. «Здоровье человека и вредные вещества»*. - СПб. - 2000. - С.171-174.
38. Епишкина, В. А. Оценка степени экологической опасности красителей и ТВВ / М. Б. Архипова, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Сб. научн. тр. юбилейной конф. СПГУТД*. - СПб. - 2000. - С. 141-143.
39. Епишкина, В. А. Художественно-колористическое оформление текстиля / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы межд. выставки «Мода и текстиль»*. - СПб. - Экспо-2000. - С. 68-72.
40. Епишкина, В. А. Печатание изделий с ПВХ-пленочным покрытием водными пигментными составами / В. А. Епишкина, В. В. Нахратов, А. М. Киселев // *Сб. научн. тр. аспирантов и молодых ученых СПГУТД*. - СПб. - 2001. - С. 91-95.
41. Епишкина, В. А. Совершенствование и создание новых технологий как путь улучшения экологической ситуации на текстильно-отделочных предприятиях / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы 4 Конгресса РСХТК*. - М. - 2002. - С. 32-37.
42. Епишкина, В. А. Крашение шерстяных материалов с повторным использованием красильных ванн / Я. С.Бойко, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы конф. «Молодые ученые развитию текст. и легкой пром-сти» (Поиск-2004)*. - Иваново. - 2004. - С. 96-97.
43. Епишкина, В. А. Разработка экотехнологий крашения и отделки хлопчатобумажной пряжи для создания высококачественных мебельных тканей / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы конф. «Современные технологии и оборудование текст. производства» (Текстиль-2004)*. - Иваново. - 2004. - С. 34-36.
44. Епишкина, В. А. Совмещенный процесс печатания и заключительной отделки тканей специального назначения / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы межд. конф. «Текстильная химия-2004»*. - Иваново. - 2004. - С. 137-138.
45. Епишкина, В. А. Свойства самозагущающихся композиций и качество пигментной печати / Р. Н. Целмс, В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Материалы конф. «Конъюнктура рынка текстиля и пути создания конкурентоспособной продукции»*. - М. - МГТУ им. А.Н.Косыгина. - 2005. - С. 123-124.
46. Епишкина, В. А. Экотехнологии отделки текстильных материалов / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Сб. научн. тр. конф. «Актуальные проблемы охраны окружающей среды»*. - Чебоксары. - 2006. - С. 86-92.
47. Епишкина, В. А. Экотехнологии отделки текстильных материалов / В. А. Епишкина, А. М. Киселев // *Сб. научн. трудов межд. конф. «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов»*. - СПб. - СПГУТД. - 2008. - С. 153-158.
48. Епишкина, В. А. Экологически ориентированные процессы химической отделки текстильных материалов / В. А. Епишкина, А. М. Киселев// *Материалы конф. «Достижения текстильной химии в производство» (Текстильная химия-2008)*. - Иваново. - 2008. - С. 98-104.

49. Епишкина, В. А. Исследование адгезионного взаимодействия акриловых сополимеров с целлюлозным субстратом / Р. Н. Целмс, В. А. Епишкина, Е. С. Цобкалло, А. М. Киселев // Сб. научн. тр. межд. конф. «Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов». - СПб. - СПГУТД. - 2008. - С. 8-9.

50. Епишкина, В. А. Влияние вязкости водных дисперсий акриловых сополимеров на качество заключительной отделки целлюлозосодержащих тканей / В. А. Епишкина, В. К. Васильев, А. М. Киселев // Материалы межд. конф. «Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей». - СПб. - СПГУТД. - 2009. - С. 25-26.

Авторские свидетельства и патенты РФ

51. Авт. свид. № 1557225 СССР. Пенный состав для печати по текстильным материалам / Епишкина В. А., Киселев А. М., Розенбах Р.К., Хуторсков В. С.; заявитель и патентообладатель ЛИТЛП; опубл. 15.12.1989, Бюлл. № 14.

52. Пат. № 2086719 Российская Федерация. Состав для печатания изделий с ПВХ-пленочным покрытием / Епишкина В. А., Ковжин Л. А., Киселев А. М., Юрина М. А. и др.; заявитель и патентообладатель СПГУТД; опубл. 10.08.1997, Бюлл. № 22.

53. Пат. № 2164970 Российская Федерация. Состав для комплексной отделки тканей (варианты) / Киселев А. М., Терещенко Л. Я. и др.; заявитель и патентообладатель СПГУТД; опубл. 10.04.2001, Бюлл. № 10.

54. Пат. № 2178020 Российская Федерация. Способ карбонизации шерстяного материала / Березкина О. В., Епишкина В. А., Киселев А. М., Стрелков А. А.; заявитель и патентообладатель СПГУТД; опубл. 10.01.2002, Бюлл. № 12.

Подписано в печать Печать офсетная
Усл. печ. л. 0,93. Формат 60x84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ

Отпечатано в типографии СПГУТД
191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, д.26