

На правах рукописи

КУЗНЕЦОВА ЕКАТЕРИНА ЭДУАРДОВНА

**РАЗРАБОТКА РАЦИОНАЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРОЦЕССА
ПЕЧАТАНИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ ПИГМЕНТНЫМИ
КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ
ДИСПЕРСИЙ**

Специальность 05.19.02 –

«Технология и первичная обработка текстильных материалов и сырья»

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва
2015

Работа выполнена на кафедре химической технологии волокнистых материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии»

Научный руководитель: **Сафонов Валентин Владимирович**
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Строганов Борис Борисович**
доктор технических наук, профессор
заведующий кафедрой «Технологии тканей и трикотажа» ФГБОУ ВПО «МГУТУ имени К.Г. Разумовского»

Санжеева Елена Батуевна
кандидат технических наук,
начальник отдела новых технологий
ЗАО «ФПГ Энергоконтракт»

Ведущая организация: **ОАО «Научно-исследовательский институт текстильных материалов»**,
г. Москва

Защита диссертации состоится «28 » апреля 2015 года в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.06 при Московском государственном университете дизайна и технологии по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1, ауд. 156.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Московский государственный университет дизайна и технологии».

Автореферат разослан «__» _____ 20 ____ года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.144.06
доктор технических наук, профессор

Кирсанова Елена Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы:

На сегодняшний день более 50% печатных рисунков на текстильных материалах получают пигментными красителями по трафаретной технологии. Основными преимуществами трафаретной печати являются: возможность запечатывания любого вида подложек, получение малых тиражей продукции за счет простоты изготовления печатных форм, большой ассортимент применяемых красок, создание различных эффектов печати при небольшой себестоимости производства. Данное направление текстильной промышленности развивается как за счет расширения ассортимента текстильно-вспомогательных веществ, так и за счет оснащения предприятий современным оборудованием.

В настоящее время на российских предприятиях для процесса пигментной печати по текстилю широко используются дорогостоящие импортные расходные материалы. Разработка композиций на основе новых полиуретановых дисперсий (ПУД) отечественного производства, используемых в качестве связующих за счет многофункциональных свойств, вызванных особенностью их строения, является актуальной. ПУД обеспечивают получение при низкотемпературной обработке прочных и эластичных полимерных пленок, посредством наличия как жестких фрагментов цепи, за счет изоцианата, так и гибких, за счет полиольных фрагментов. Наличие ионной группы в ПУД способствует повышению устойчивости окрасок и сокращению расхода текстильно-вспомогательных веществ в композициях за счет придания дисперсиям самодиспергирующих свойств. Такие ПУД также являются экологически чистыми продуктами, так как при их получении не применяют токсичные растворители. Использование в качестве реологического модификатора полиуретановых (ПУ) загустителей в составах с ПУД позволяет создавать эффективные в применении печатные композиции, и получать отпечатки высокого качества с улучшенными эксплуатационными свойствами.

С другой стороны повышаются потребности в малотиражном выпуске текстильных изделий с оригинальным художественно-колористическим оформлением, создаваемом при помощи современного печатного оборудования. Однако существуют проблемы, возникающие в ходе технологического процесса, приводящие к недостаточному качеству напечатанных изделий. Расширение ассортимента печатных красок и разработка технологии их применения на трафаретных печатных машинах обеспечит выпуск текстильных изделий, отвечающих высоким потребительским требованиям.

Таким образом, разработка рекомендаций для внедрения новых экологичных ПУ компонентов пигментных печатных композиций отечественного производства с ориентацией на индустрию современных российских печатных компаний – одно из важных направлений развития текстильной промышленности России.

Цель диссертационной работы:

Целью работы является разработка технологии печатания текстильных материалов при использовании новых водных ПУД отечественного производства в качестве связующих в пигментных печатных композициях, оценка эффективности их применения с различными по природе загустителями, прежде всего ПУ, и определение для разработанных композиций необходимых условий процесса трафаретной печати на станках карусельного типа.

Цель работы определила следующие экспериментальные задачи:

- ✓ Обоснование возможности применения ПУ в качестве связующих в пигментной печати на примере импортных полимеров;
- ✓ Выбор наиболее эффективных пленкообразующих связующих из ряда отечественных ПУД марки «Аквапол»;
- ✓ Анализ влияния совместимости компонентов новых печатных составов на основе загустителей различной природы на печатно-технические и колористические свойства окрасок;
- ✓ Установление оптимальных соотношений концентраций компонентов печатных композиций на основании определения структурно-механических параметров и реологического поведения систем;
- ✓ Исследование влияния введения наполнителей на структуру пленок предлагаемых композиций и их адгезионную прочность к волокну;
- ✓ Разработка технологии процесса печатания рекомендуемыми композициями на основе ПУД при оптимальных условиях трафаретной печати;
- ✓ Оптимизация составов печатных красок за счет применения комплексных загустителей на основе природных и ПУ полимеров с целью повышения качества печати.

Научная новизна результатов диссертационной работы состоит в следующих основных достижениях:

- ✓ В работе впервые проведено комплексное исследование свойств новых отечественных ПУД в качестве связующих веществ в пигментных печатных композициях;
- ✓ На основании физико-механических, колориметрических, спектрофотометрических, реологических и других современных методов изучены основные свойства наиболее эффективных ПУД, марки Аквапол 11 и Аквапол 15, последняя из которых является экологически чистым продуктом, так как не содержит токсичного растворителя, выявлена совместимость данных дисперсий с различными по природе загустителями, подобраны оптимальные компонентные соотношения в предлагаемых печатных композициях;
- ✓ С целью повышения качества узорчатой расцветки предложен состав комплексной загустки на основе ПУ загустителя отечественного производства с природными альтернативными веществами, улучшающей мягкость грифа и степень проникновения краски на изнаночную сторону напечатанных текстильных изделий.

Практическая значимость работы:

На основании полученных экспериментальных данных:

- ✓ разработана технология процесса печатания малокомпонентными композициями на основе новых ПУД отечественного производства, позволяющих заменить дорогостоящие импортные аналоги, в том числе для цифровой печати, при этом обеспечить экономию энергозатрат за счет низкой температуры обработки, снизить «забиваемость» сеток шаблонов при совместном использовании дисперсий с ПУ загустителями, улучшить экологическую безопасность процесса печатания;
- ✓ найдены оптимальные составы эффективных комплексных загусток на основе природных компонентов, модифицированных ПУ, что позволяет расширить ассортимент текстильных печатных красок для перспективного класса пигментных красителей, повышая качество изделий за счет получения узор-

чатых расцветок с мягким грифом, интенсивной окраской, устойчивых к внешним воздействиям и обеспечивая создание конкурентоспособной отечественной текстильной продукции.

Общая характеристика методов исследования:

Теоретические и экспериментальные исследования проводились с использованием физико-химических и физико-механических методов (адгезиометрия, вискозиметрия, спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, термогравиметрия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопии и др.) на приборах («Реотест-2», «Instron 4411», «FPZ 10/1», «СМ-3600d», «Specord M80», «TGA Q50», «The Phenom», «Ntegra Prima»), позволяющих получать достоверные результаты. Подготовительные процессы и печатание осуществлялись при помощи современного оборудования («Mega-Light», «Chameleon», «Ecopomax II M»). Все расчеты и обработка экспериментальных данных в работе проведены с использованием ПЭВМ.

Апробация работы:

Основные положения диссертации и результаты работы были представлены на 17-ти региональных, всероссийских и международных конференциях (список приведен в перечне публикаций).

Публикации:

Основные положения диссертационной работы опубликованы в 9 статьях, 5 из которых – в журналах, включенных в перечень ВАК, и 17 тезисах докладов, опубликованных в сборниках трудов научно-технических конференций.

Структура и объем диссертационной работы:

Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, методической части, экспериментальной части, выводов и списка литературы. Работа изложена на 191 странице машинописного текста, содержит 37 таблиц, 54 рисунка. Список литературы включает 141 источник.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена цель и сформулированы задачи, отмечены основные положения научной новизны и практической значимости.

В первой главе проанализирована научно-техническая информация о перспективах развития пигментной печати текстильных материалов и изучены необходимые условия трафаретной технологии с описанием основных компонентов красок и их функциональных задач для получения высококачественных расцветок.

Особое внимание уделено рассмотрению класса ПУ, эффективно используемых в качестве связующих и загустителей в печатных композициях. Проанализированы структурные особенности водных ПУД и целесообразность их применения для совершенствования качества напечатанных изделий за счет специфических свойств, сообщаемых им наличием ионной группы в цепи и др. Для уретановых загустителей основной акцент сделан на реологическом поведении систем и их структурно-механических особенностях в процессе печатания.

Определены основные направления экспериментальных исследований по решению существующих проблем пигментной печати по текстилю с помощью расширения ассортимента эффективных и экологичных отделочных препаратов отечественного производства.

Во второй главе описана характеристика объектов экспериментальных иссле-

дований (текстильного материала, ПУД марки «Аквапол», а также вспомогательных реактивов) и методы их проведения, методики обработки данных и оценки качества получаемых результатов.

В третьей главе разработана рациональная технология процесса печатания текстильных изделий пигментными композициями на основе новых полиуретановых дисперсий отечественного производства.

Для обоснования выбора в качестве объекта исследования ПУД проведен сравнительный анализ качества печати композициями на основе импортных препаратов: акрилового связующего и ПУ полимеров, применяемых для заключительной отделки. На основе рецептуры печатной краски, рекомендованной фирмой BASF, приготовлены печатные составы с заменой связующего Helizarin ET 95 на Tubicoat PUS и Tubicoat RU 80 ПУ природы.

Установлено, что введение ПУ полимеров в пигментные композиции не нарушает структурированности систем и механизма вязкого течения печатных красок. Изменений не происходит и при введении пигмента, что подтверждено высокими значениями степени тиксотропного восстановления и низкими значениями индекса течения (рис. 1).

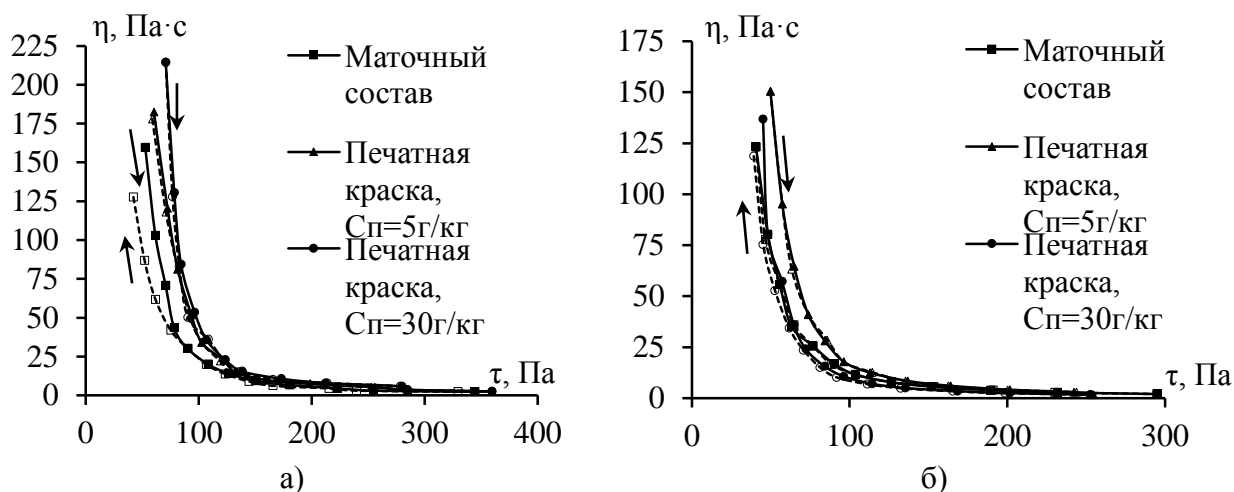


Рисунок 1 – Полные реологические кривые для композиций на основе акрилового (а) и ПУ (б) связующих для акриловой загустки, где Сп – концентрация пигмента, (пунктирной линией обозначен обратный ход кривых)

Основным критерием для оценки связующих свойств исследуемых ПУ полимеров стала устойчивость отпечатков к трению, стирке и глажению. Для всех композиций минимальной температурой пленкообразования, при которой происходит «сшивка» между текстильным волокном и пленкой печатной краски, устойчиво удерживающая пигмент под действием физико-механических испытаний, составила 90°C, при времени 3-5 минут.

При пигментной печати нанесение печатного состава на текстильный материал значительно увеличивает жесткость грифа ткани за счет отсутствия операции промывки. В связи с этим важно было оценить жесткость при изгибе напечатанного с применением ПУ связующих материала.

Жесткость при изгибе для связующих составила, сН·мм²: для Helizarin ET95 – 55,1; для Tubicoat PUS – 65,8; для Tubicoat RU 80 – 84,87. Из полученных данных видно, что мягкость грифа у образцов, напечатанных с ПУ связующими на достаточно хорошем уровне для пигментной печати. ПУ пленки эластичны, способны повторять форму ткани, на которую нанесены, не сопротивляются деформациям, являются

мягкими и пластичными, а также прочными.

Исследованы деформационные свойства пленок ПУД марки «Аквапол» отечественного производства (рис. 2). Анализируя характер деформационных кривых (рис. 2,а) можно сделать вывод, что дисперсии Акапол 15 (кривая 3) и Аквапол 12 (кривая 2) способны образовывать мягкую и пластичную плёнку, так как в их случае при некоторой небольшой величине напряжения заметен рост абсолютного удлинения, а значит и развитие постоянной пластической деформации. Такое поведение идентично поведению пленки дисперсии импортного препарата Politeх PU/38 (кривая 1), которая является наиболее мягкой и хрупкой. Для пленок упомянутых выше дисперсий значения величины напряжения находится в пределах от 0,85 до 10 МПа. Это значит, что такие дисперсии способны давать прочные и достаточно пластичные отпечатки. Пленка Аквапола 11 (кривая 4) несколько более жесткая, нежели предыдущие, но также пластична и эластична (от 4 до 13 МПа), так как кривая 4 не является прямолинейной, и наблюдается развитие пластической деформации. Пигментированная пленка дисперсии Аквапол 21 (кривая 5) рвется при значении абсолютного удлинения около 250 мм, что характеризует её как наиболее жесткую, также можно охарактеризовать пленку полимера Tubicoat RU 80 (кривая 6).

С целью оценки влияния концентрации пигмента на физико-механические свойства ПУ пленок на примере Аквапола 15 были определены разрывная прочность и абсолютное удлинение плёнок, отлитых из печатных композиций, с введением пигмента от 20 до 100 г/кг. Построена комплексная зависимость параметров (рис. 2,б).

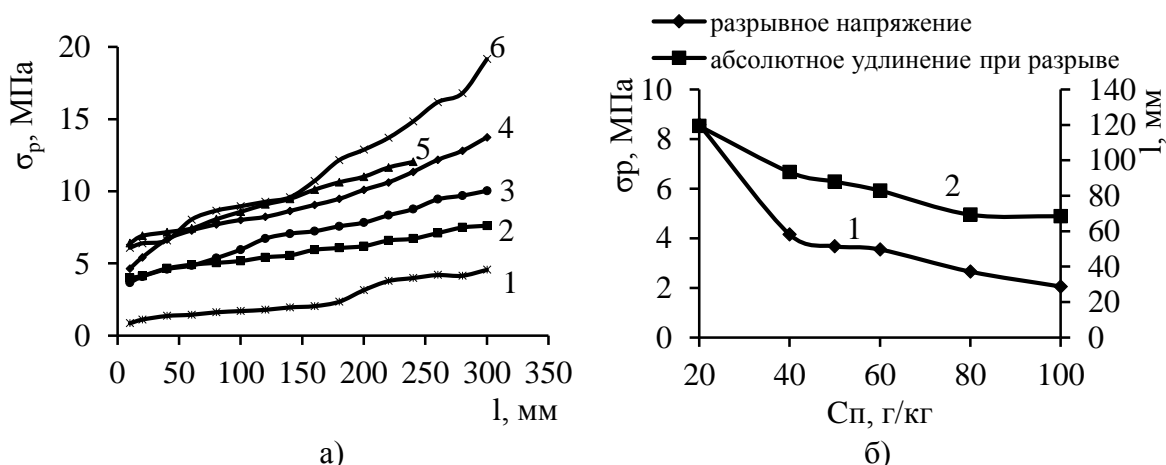


Рисунок 2 – а) Зависимость деформации растяжения от разрывного напряжения для ПУД марки «Аквапол» в сравнении с импортными препаратами, где 1 – Politeх PU/38, 2 - Акапол 12, 3 – Аквапол 15, 4 – Аквапол 11, 5 – Аквапол 21, 6 - Tubicoat RU 80; б) Влияние концентрации пигмента Minerprint blue на деформационные свойства наполненной пленки Аквапола 15

Кривая 1 на рис. 2,б характеризует изменение разрывного напряжения плёнок в зависимости от содержания в них пигмента. Проведя анализ поведения кривой, можно сделать вывод, что при введении пигмента (до 40 г/кг) в состав пленки происходит снижение разрывной нагрузки и, как следствие – снижение разрывной прочности наполненной пленки по сравнению с ненаполненной. При этом уменьшается абсолютное удлинение при разрыве (кривая 2). При дальнейшем увеличении концентрации пигмента изменения в структуре пленки незначительны.

Исследование адгезии пигментированных плёнок к целлюлозному волокну показало, что наибольшее адгезионно-расслаивающее усилие наблюдается у склеек, по-

лученных на основе импортных препаратов Helizarin ET 95 и Аквапол 11. Оно составляет соответственно $\sim 0,8$ Н/см и $\sim 0,6$ Н/см. Для Аквапола 15 - несколько ниже, и составляет $\sim 0,55$ Н/см. Для Аквапола 12 и 21 - $\sim 0,4$ Н/см. Данный фактор отразится на физико-механической устойчивости отпечатков, полученных с помощью дисперсий.

На следующем этапе эксперимента основным критерием для оценки связующих свойств дисперсий стали показатели устойчивости к сухому, мокрому трению и стирке (табл. 1).

Таблица 1 – Показатели устойчивости окрасок при использовании ПУД

Показатели качества печати	Водные дисперсии полиуретанов				
	Аквапол 11	Аквапол 12	Аквапол 15	Аквапол 21	Аквапол 23
Сухое трение	4-5	4	4-5	4	4
Мокрое трение	4-5	3	4-5	3	3
Стирка №3	5/4	3/3	5/4	3/3	3/3

Установлено, что отпечатки композиций на основе Акваполов 12, 21 оказались неустойчивы к трению и мокрым обработкам. ПУД Аквапол 23 даёт слишком мягкую, пластичную плёнку, которая также имеет недостаточно хорошие показатели по прочности окрасок. Для Акваполов 11 и 15 результаты положительны.

Для модификации свойств полимеров Аквапола 12, 21, 23 использованы дополнительные сшивающие агенты: метазин (формальдегидная производная меламина), карбамол ГЛ (формальдегидная производная мочевины), ПВА (поливинилацетатная дисперсия). Для сравнения в эксперименте применяли импортный препарат Cassurit FF - бесформальдегидный сшивающий агент для улучшения эффективности ПУ. Плёнки полимеров предконденсатов термореактивных смол (ПТРС) и других сшивающих агентов повышают прочность покрытия, удерживающего частицы пигмента на субстрате, но, таким образом может повыситься жёсткость отпечатков. Поэтому необходимо подобрать оптимальное соотношение компонентов плёнки для получения отпечатков средней жёсткости, но хорошей прочности. Эксперимент также проведен при индивидуальном использовании метазина, карбамола ГЛ, ПВА. Лучшие результаты упрочнения окрасок сведены в табл. 2.

Таблица 2 – Оптимальные результаты качества печати с дополнительными сшивающими агентами

Связующие вещества	ЕІ, сН·мм ²	Связующие вещества	ЕІ, сН·мм ²	Связующие вещества	ЕІ, сН·мм ²
Метазин	568,6	Карбамол ГЛ	789,0	ПВА	86,3
A12+Мет. (3:1)	168,7	A12+Карб. (2:1)	249,9	A12+ПВА (1:1)	60,1
A21+Мет. (2:1)	544,7	A21+Карб. (3:1)	567,1	A21+ПВА (1:1)	94,3
A23+Мет. (3:1)	86,2	A23+Карб. (3:1)	42,1	A23+ПВА (1:1)	26,3

Установлено, что максимальная прочность плёнок при применении метазина, карбамола ГЛ и Cassurita FF достигается при всех предложенных соотношениях композиций. Поэтому для комбинации «Аквапол – ПТРС» рекомендуется применять соотношение с наименьшим содержанием ПТРС (3:1), так как в этом случае заметна минимальная жёсткость полученного на ткани отпечатка. С применением ПВА оптимально соотношение (1:1), оно даёт и прочные окраски, и мягкий гриф со всеми ис-

следуемыми дисперсиями. Наилучший результат при отсутствии мягчителя показал Аквапол 23 со всеми сшивающими агентами, худший результат – для дисперсии Аквапол 21. Основную нагрузку по закреплению к текстильному материалу отпечатка, несут дополнительные сшивающие агенты, но как ясно из опыта, при их индивидуальном использовании наблюдаются высокие показатели жесткости. Отсюда следует вывод, что применяемые ПУД, позволяют повысить качественные показатели, придавая отпечаткам эластичность и мягкость.

В результате работы, определён состав пигментных печатных композиций на основе водных ПУД отечественного производства. В рецептурах снижен расход текстильно-вспомогательных веществ, роль которых выполняют ПУД, а также исключено применение вредных для экологии формальдегидсодержащих препаратов.

<u>Предлагаемый состав на основе ПУД Аквапол 11 (15), г/кг:</u>		<u>Предлагаемый состав на основе ПУД Аквапол 12 (21, 23), г/кг</u>	
Пигмент.....	х	Пигмент.....	х
Аквапол 11(15).....	150	Аквапол 12 (21, 23).....	90
Загуститель (Lutexal HEF).....	10-15	ПВА.....	90
Мягчитель.....	20	Загуститель (Lutexal HEF).....	15
Вода.....	до 1000	Мягчитель	20
		Вода.....	до 1000

Для обоснования выбора связующих, пригодных для печати, проведен сравнительный анализ цветовых характеристик и определены общие цветовые различия для композиций на основе исследуемых дисперсий в смеси с акриловым (Lutexal HEF) и ПУ (отечественный – Лапрол ДЗ и импортный - Rheovis PU) загустителями.

Образцы, напечатанные композициями на основе ПУ загустителей, как отечественного, так и импортного производства светлее, чем с применением акрилового загустителя. Образцы, напечатанные с применением дополнительного сшивающего агента, менее интенсивные, чем образцы, полученные с применением Аквапола 15, и практически не уступают по цветовым характеристикам образцам с применением Аквапола 11 (табл. 3).

Таблица 3 – Влияние совместимости различных по природе загустителей с ПУ связующими на колористические показатели отпечатков, на примере пигмента Red Texprint TI.6N

Цветовые характеристики	Загуститель	Связующее				
		Акв.11	Акв.12 +ПВА	Акв.15	Акв.21 +ПВА	Акв.23 +ПВА
Светлота L,%	Lutexal HEF	43	44	44	45	44
	Лапрол ДЗ	47	48	47	46	47
ΔL		4	4	3	1	3
a	Lutexal HEF	67	69	69	70	69
	Лапрол ДЗ	72	73	72	71	72
b	Lutexal HEF	58	59	59	60	59
	Лапрол ДЗ	60	59	60	60	60
Цветовое различие, ΔE		6,7	5,7	4,4	1,0	4,4
Интенсивность, K/S	Lutexal HEF	12,91	13,30	14,17	11,52	13,72
	Лапрол ДЗ	10,65	9,66	10,39	8,64	7,23
$\Delta K/S$		-2,26	-3,64	-3,78	-2,88	-6,49

Таким образом, зная особенности поведения ПУД с тем или иным загустителем, можно спрогнозировать колористический результат, получаемый при печати.

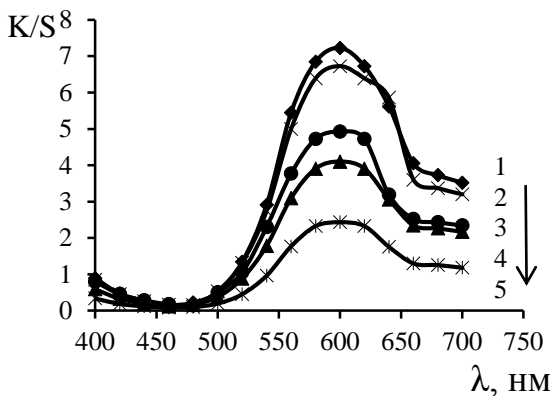


Рисунок 3 – Спектры отражения пигмента Minerprint blue на хлопчатобумажной ткани при использовании ПУ связующего Аквапол 15 с импортными загустителями, где

- 1–Аквапол 15(ПУ) + Lutexal HEF;
- 2–Helizarin ET95 (акрил.) +Lutexal HEF;
- 3– Аквапол 15(ПУ) + Манутекс RS;
- 4– Аквапол 15(ПУ) + Rheovis PU;
- 5–Tubicoat RU80 (ПУ) + Rheovis PU

Анализ спектров отражения свидетельствует о воздействии на показатели окрасок совместимости компонентов в сторону повышения интенсивности при использовании полимера Аквапол 15 как с ПУ, так и с акриловыми загустителями в композициях с заменой импортных аналогов (рис. 3). С применением Аквапола 11 интенсивность окрасок повышается в случае замены им ПУ полимера Tubicoat RU 80 в композиции на основе ПУ загустителя. В общем виде ПУ связующие совместимы с различными импортными загустителями.

Из ряда отечественных ПУД выбраны две наиболее эффективные дисперсии Акваполы 11 и 15, с которыми продолжены дальнейшие исследования.

Известно, что качество печатного рисунка определяется в большей степени реологическими характеристиками печатных красок. На следующем этапе эксперимента на основе изучения реологического поведения систем подобраны оптимальные соотношения исследуемых полимеров с загустителями различной природы и проведена оценка совместимости компонентов.

Составы представляют собой композиции на основе препаратов известных зарубежных фирм-производителей печатных красок, а также композиции с заменой связующих на отечественные ПУ препараты Аквапол 11 и Аквапол 15 (табл.4).

Реологические измерения позволяют определить структурированность, вязкость, текучесть, степень тиксотропного восстановления структуры и другие печатно-технические показатели систем, способных к проявлению вязкого течения под влиянием внешних сдвиговых усилий. Вязкость печатной системы зависит в большей степени от применяемых загустителей, каждый из которых требует индивидуального изучения.

При последовательном введении компонентов печатной краски к веществу загустки композиции ведут себя по-разному. Для акрилового загустителя введение как ПУД, так и других компонентов не вызывает существенных изменений, вязкость сначала незначительно возрастает, затем, при введении пигмента несколько снижается. Для ПУ загустителя введённые добавки ухудшают качество растворителя, взаимодействуя со сложными группировками полимера, что способствует локализации сильных физических связей в области жестких фрагментов. Эти фрагменты в воде нерастворимы, и тем самым обеспечивают повышение вязкости системы. Для альгинатной загустки вязкость при добавлении Аквапола увеличивается. Здесь влияние на реологию оказывает структура ПУД. При введении мягчителя изменения незначительны, до-

бавление пигмента снижает значения вязкости, что характерно традиционному поведению природных загусток. Для импортной водной базы, представленной в качестве эталона, с введением пигмента также происходит снижение структурированности системы и падение вязкости. Полученные результаты позволили достоверно оценить и подобрать оптимальные соотношения основных компонентов печатных красок на основе новых связующих (табл. 4).

Таблица 4 - Исследуемые печатные составы:

№	Печатные композиции на основе:		Описание	Концентрация загустителя	
	связующее	загуститель		г/кг	%
1	Helizarin ET95 (ф. BASF)	Lutexal HEF (ф. BASF)	акриловые полимеры ф. BASF	32	4
1а	Аквапол 11 (ф. Макромер)	Lutexal HEF (ф. BASF)	композиция с заменой связ.	13-15	1,5-2
1б	Аквапол 15 (ф. Макромер)	Lutexal HEF (ф. BASF)	композиция с заменой связ.	15	1,5-2
2	Tubicoat Ru 80 (ф. СНТ)	Rheovis PU (ф. BASF)	полиуретановые полимеры	80	10
2а	Аквапол 11 (ф. Макромер)	Rheovis PU (ф. BASF)	композиция с заменой связ.	80-85	10
2б	Аквапол 15 (ф. Макромер)	Rheovis PU (ф. BASF)	композиция с заменой связ.	85	10
3	Politex PU/38 (ф. CePolTex)	Thickener N (ф. CePolTex)	смеш-ная композиция (ПУ связ., акрил. заг.)	14-16	1,5-2
3а	Аквапол 11 (ф. Макромер)	Thickener N (ф. CePolTex)	композиция с заменой связ.	13-15	1,5-2
3б	Аквапол 15 (ф. Макромер)	Thickener N (ф. CePolTex)	композиция с заменой связ.	15	1,5-2
4а	Аквапол 11 (ф. Макромер)	Манутекс RS	композиция на основе альгинатн. заг-ля	36	4,5
4б	Аквапол 15 (ф. Макромер)	Манутекс RS	композиция на основе альгинатн. заг-ля	36	4,5
5	-	-	композиция ф. Eurotext (эталон)	-	-

В диссертационной работе данные реологического поведения систем представлены в виде реологических кривых в координатах $\gamma=f(\tau)$; $lg\gamma=f(lg\tau)$, (рис.4); $\eta=f(\tau)$, (рис. 5); $lg\eta=f(lg\tau)$, где γ -скорость сдвига, τ -напряжение сдвига, τ -вязкость.

На рис. 4 все линии отсекают на оси напряжений отрезки, которые определяют предел текучести данных систем. Линии 1, 1а, 1б, 3, 3а, 3б, 4а, 4б, 5 демонстрируют больший предел текучести печатных красок, чем для ПУ загустителя (кривые 2, 2а, 2б). Для композиций при замене импортных связующих (1, 2, 3) на ПУД (с индексом а и б) линии на графике смещаются в сторону уменьшения вязкости, не изменяя своей реологической характеристики, т.е. системы остаются псевдопластическими.

Поведение систем на основе ПУ и акриловых загустителей различно (рис. 5). Проведен тиксотропный тест, по результатам которого выявлено, что система на основе ПУ загустителя является вязко - упругой жидкостью, в которой превалирует вязкая составляющая, система на основе акрилового загустителя, представляет собой

вязко – упругое тело, в которой превалирует упругая составляющая.

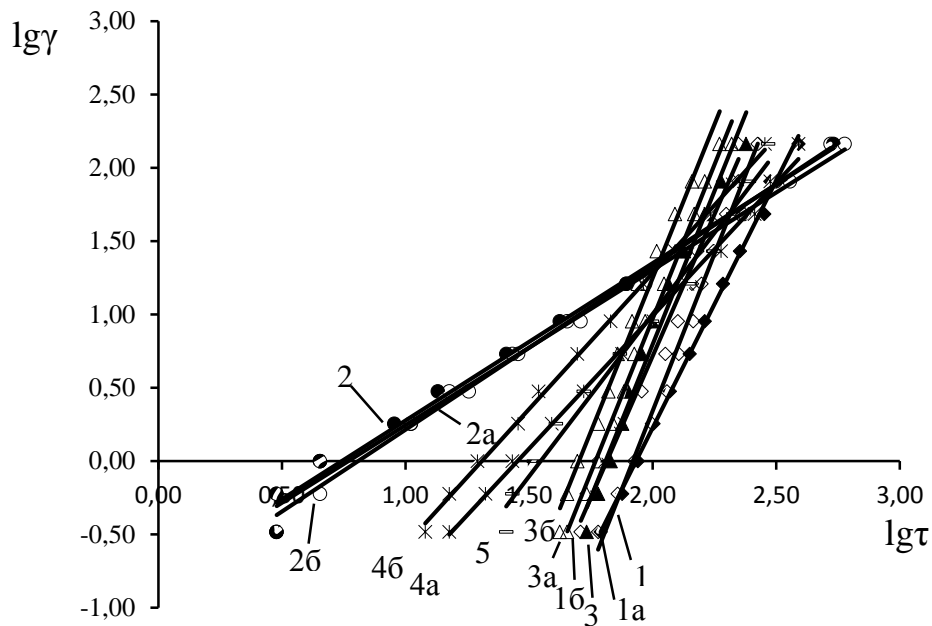


Рисунок 4 – Кривые течения исследуемых печатных композиций в логарифмических координатах (обозначения в табл.4)

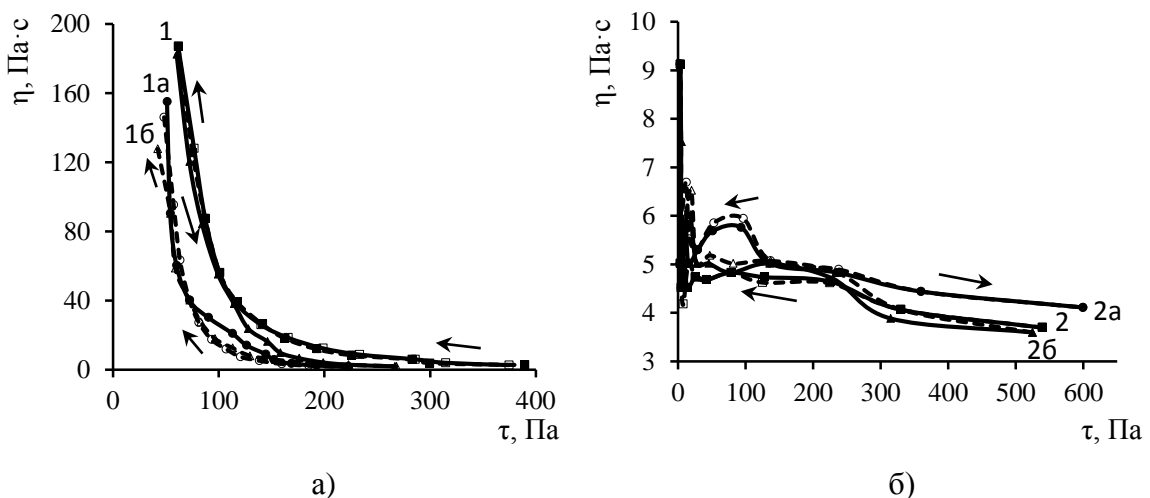


Рисунок 5 – Полные реологические кривые для композиций на основе: а) акрилового загустителя Lutexal HEF; б) ПУ загустителя Rheovis PU (обозначения в табл.4)

С практической точки зрения важно иметь сведения об изменении реологических свойств печатных красок в процессе их хранения. Анализ реологических зависимостей и параметров вязкого течения различных печатных составов показал, что структурное состояние и поведение печатных композиций на основе Акваполов 11 и 15 является сопоставимым с реологией традиционных композиций и не претерпевает существенных изменений с течением времени (7 суток).

Исследование влияния наполнителей на структуру полиуретановых дисперсий и взаимодействие их с волокном методом ИК спектроскопии показали, что у пленок, покрытых ПУД, имеются хорошо выраженные полосы поглощения, относящиеся к

наличие мочевиной, уретановой групп, полосы полиэфирного фрагмента, которые легко вступают во взаимодействие с большим количеством соединений. При наличии перечисленных групп могут возникать сильные межмолекулярные связи. При введении пигмента и других компонентов пигментной композиции существенных изменений в перераспределении интенсивности полос поглощения не происходит. Для линейных ПУД характерно возникновение новых связей с функциональными группами наполнителя, что в свою очередь не приводит к ослаблению межмолекулярных связей пленок дисперсий с субстратом.

В ходе исследования пленок на основе полиуретановых дисперсий с помощью термогравиметрического анализа (ТГА) получены результаты, по которым можно судить, о том, что при достаточно высоких температурных режимах пленки предлагаемых дисперсий, а также наполненные пигментированные пленки не будут претерпевать значительных изменений структуры. Для пленок Аквапола 15 значительная потеря массы начинается при температуре 250°C, для Аквапола 11 – около 225°C. При 300°C для пленок Аквапола 15 потеря массы составляет 23%, а для Аквапола 11 – 30%. При дальнейшем повышении температуры до 400°C скорость потери массы для Аквапола 15 увеличивается и составляет 96%, в то время как для Аквапола 11 потеря массы составляет 83%. Для пигментированных пленок Аквапола 15, максимальная скорость разложения снижается после 355°C, и замедляется потеря массы по сравнению с чистыми пленками. При этом сближение температур полного разложения для обеих ПУД показывает, что термическая обработка в основном одинаково влияет на деструкцию компонентов, образующих исследуемые пленки. При эксплуатации текстильных изделий с отпечатками, полученными при помощи композиций на основе Акваполов 11 и 15 повышение температуры обработки до 150-250°C (к примеру при глажении) не испортит напечатанное изделие (подтверждено исследованиями).

Показатели качества узорчатой расцветки во многом зависят от условий процесса печати. Проведен эксперимент, в ходе которого определено, что для рекомендуемых пигментных композиций на основе ПУД сетки трафаретных печатных форм не «забиваются». Полученные результаты не уступают показателям импортных аналогов (рис. 6).

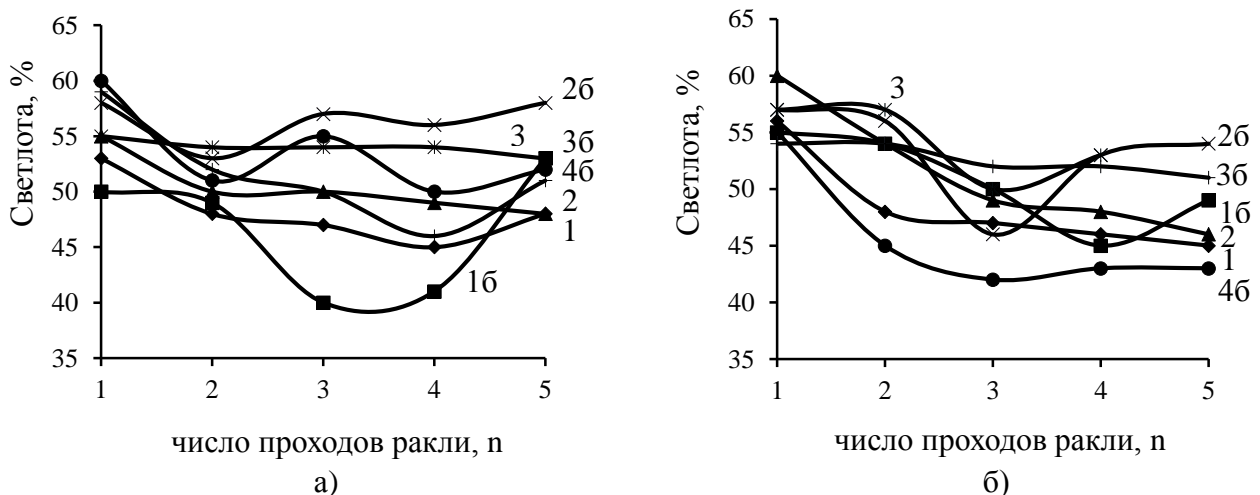


Рисунок 6 – «Забивание» сетки шаблона: а) - № 90.40, б) - № 49.70 при 5 проходах ракля, для композиций на основе Аквапола 15 (кривые с индексом б)

В опытах с крупной (№ 49) и мелкой (№ 90) сетками для композиций на основе Аквапола 15 выявлены лучшие результаты по сравнению с использованием дис-

персии Аквапол 11, что объясняется более крупным размером частиц последней. Наилучшие результаты показали композиции ПУ связующих с ПУ загустителем Rheovis PU. Полимеры одной природы не образуют друг с другом крупных агрегатов, а легко перемешиваются в однородную смесь. Подтверждено положительное влияние наличия карбоксильной группы в качестве ионного центра в ПУД, придающей дисперсиям свойство самодиспергирования, позволяющего длительное время не высыхать печатной краске на шаблоне и не «забивать» его.

Объектом дальнейшего исследования стали текстильные материалы из различных волокон: хлопчатобумажные ткань и трикотаж, а также хлопкополиэфирная ткань (ХБ/ПЭ 50:50), напечатанные в условиях, приближенных к производственным – на печатном станке карусельного типа «Chameleon». Зная среднее значение величины растекания печатной краски для каждого вида материала, дисперсность полимеров Аквапол 11 и 15, а также, согласуя эти данные с предыдущим экспериментом на «забиваемость» сетки шаблона, для каждой из композиций рекомендованы наиболее оптимальные линиатуры сеток. Решено применить номер сетки 61.55, удовлетворяющий каждой из них. Фиксацию проводили при оптимальном температурном режиме 90°С, 3-5 минут, определенном экспериментально. Результаты печати для хлопчатобумажной ткани представлены в табл. 5.

Показатели жёсткости при использовании композиций с заменой связующих импортного производства на Аквапол 15 находятся на высоком уровне, очень близки к показателям зарубежных связующих, а в случае замены препарата Tubicoat RU 80 на дисперсию, результаты лучше по значению мягкости грифа. При использовании Аквапола 11 также получены достаточно эластичные и мягкие отпечатки, несколько уступающие показателям для Аквапола 15 и импортных пленкообразующих. Окраски интенсивные и прочные (табл. 5).

Таблица 5 - Печатно-технические показатели качества отпечатков, полученных при оптимальных условиях проведения процесса (пигмент Minerprint Royal blue), (обозначения композиций в табл. 4)

КОМПОЗИЦИИ	Печатно-технические показатели					
	Интенсивность окраски (функция ГКМ) К/S	Степень проникновения СП, %	Устойчивость к трению, балл	Устойчивость к стирке, балл	Резкость контура рисунка ΔL, мм	Жесткость отпечатков EI, сН·мм ²
1	6,73	6,3	5	4-5/5	0,018	55,1
1a	5,70	7,6	4-5	4-5/5	0,019	111,4
1б	7,36	5,9	4-5	4-5/5	0,022	69,2
2	2,45	15	5	5/5	0,097	57,0
2a	4,10	11	5	5/5	0,087	60,3
2б	4,00	16	4-5	5/5	0,165	36,5
3	6,34	11	4-5	4-5/5	0,028	113,2
3a	7,65	10	4-5	4-5/5	0,029	154,4
3б	7,98	6,1	4-5	4-5/5	0,034	123,1
4a	5,93	15	4-5	4-5/5	0,033	961,4
4б	5,79	17	4	4/4-5	0,050	930,0

Данные табл. 5 также показывают, что необходима оптимизация компонентного состава некоторых композиций для повышения качества печати. Для загустителя

Манутекс RS (4а и 4б) получены отпечатки с жестким грифом, а для ПУ загустителя Rheovis PU (2, 2а, 2б) недостаточно интенсивные окраски и высокая степень проникновения печатной краски на изнаночную сторону.

Полученные результаты предопределили выбор загустителей в качестве компонентов комплексной загустки. Решено использовать модифицированный альгинатный загуститель Манутекс RS, с применением которого достигнуты интенсивные окраски, и ПУ Лапрол ДЗ (отечественного производства), обеспечивающий повышенную мягкость грифа. Помимо названных загустителей, эксперимент проведен также с природным загустителем хитозаном. На основании реологических исследований подобраны оптимальные соотношения компонентов загусток. Как для «Манутекс RS - Лапрол ДЗ», так и для «Хитозан - Лапрол ДЗ» это соотношение составило - 10:1 (при добавлении товарной формы Лапрола ДЗ).

С использованием комплексной загустки повышается мягкость грифа отпечатков в сравнении с отпечатками, полученными на основе модифицированного альгинатного загустителя. По данным колориметрического анализа можно судить о том, что использование комплексной загустки позволяет сократить расход пигментного красителя для комплекса «Манутекс RS - Лапрол ДЗ» по сравнению с применением индивидуального ПУ загустителя. Значительные улучшения в результатах достигнуты для параметра, характеризующего степень проникновения краски на изнаночную сторону. Использование комплексной загустки «Хитозан – Лапрол ДЗ» также улучшает показатель проникновения краски на изнаночную сторону, и повышает мягкость грифа, цветовые характеристики образцов практически не отличаются.

Таким образом, применение физической смеси природных и синтетических загусток позволяет улучшить качество печати по колористическим и печатно-техническим показателям. Каждый из исследуемых загустителей в комплексной загустке взаимодополняют друг друга, тем самым позволяя получить высококачественные отпечатки на текстильных изделиях с применением отечественного сырья.

Для подтверждения изменений, происходящих с пигментной пленкой на основе печатной композиции с применением комплексного загустителя, поверхность образцов исследована с помощью оптической и сканирующей электронной микроскопии (рис.7 и 8).

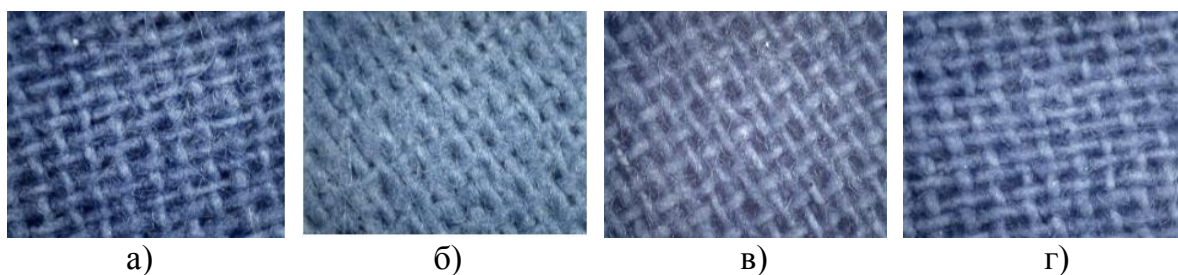


Рисунок 7 – Микрофотографии образцов, полученных с применением загусток Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1) (в), Lutexal HEF (г) для Аквапола 15, увеличение – около 150х

На полученных изображениях видно, что волокна, покрытые пигментной композицией на основе Лапрола ДЗ, имеют наиболее рыхлую структуру, в отличие от образца, покрытого композицией на основе Манутекс RS. Здесь наблюдается некоторое уплотнение волокон, а при большем приближении можно заметить заполнение пленкой межволоконного пространства (рис. 8, а).

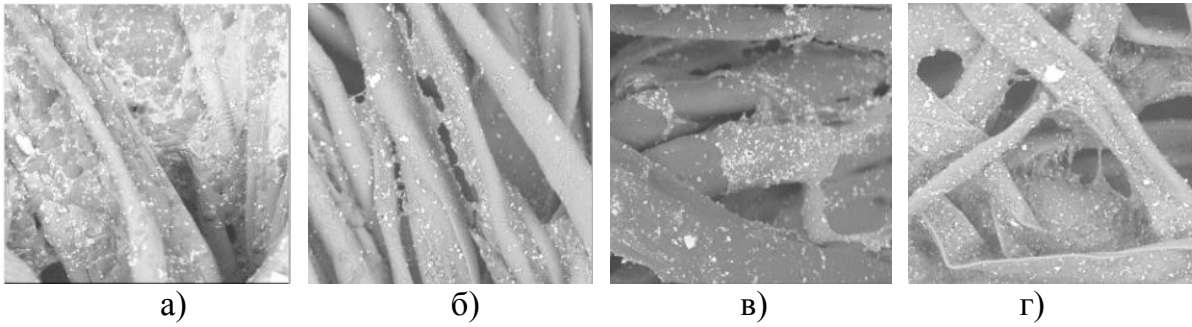


Рисунок 8 – Микрофотографии образцов, напечатанных с применением Манутекс RS (а), Лапрола ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в), Lutexal HEF (г) для Аквапола 15, увеличение – 2000х

Из результатов электронно-микроскопических исследований видно, что пленка пигментной композиции, на основе загустки Манутекс RS, заполняет все пространство, покрывая несколько пучков волокон в рассматриваемом диапазоне, тем самым снижая их подвижность. Для Лапрола ДЗ видны склейки несплошного характера, а пленка пигментной композиции только обволакивает отдельные волокна, что аналогично происходит в случае комплексного и акрилового загустителей (рис. 8, в, г).

Методом АСМ определено, что на поверхности пленки, полученной на основе загустки Манутекс RS обнаруживаются многообразные неровности, которые расположены как в виде отдельных кластеров, так и в скоплениях, формирующих зернистый рельеф с множеством конусообразных пиков. Для загустки на основе Лапрола ДЗ поверхность пленки ровнее, а редкие наиболее выраженные структурные образования имеют гладкую форму (рис.9).

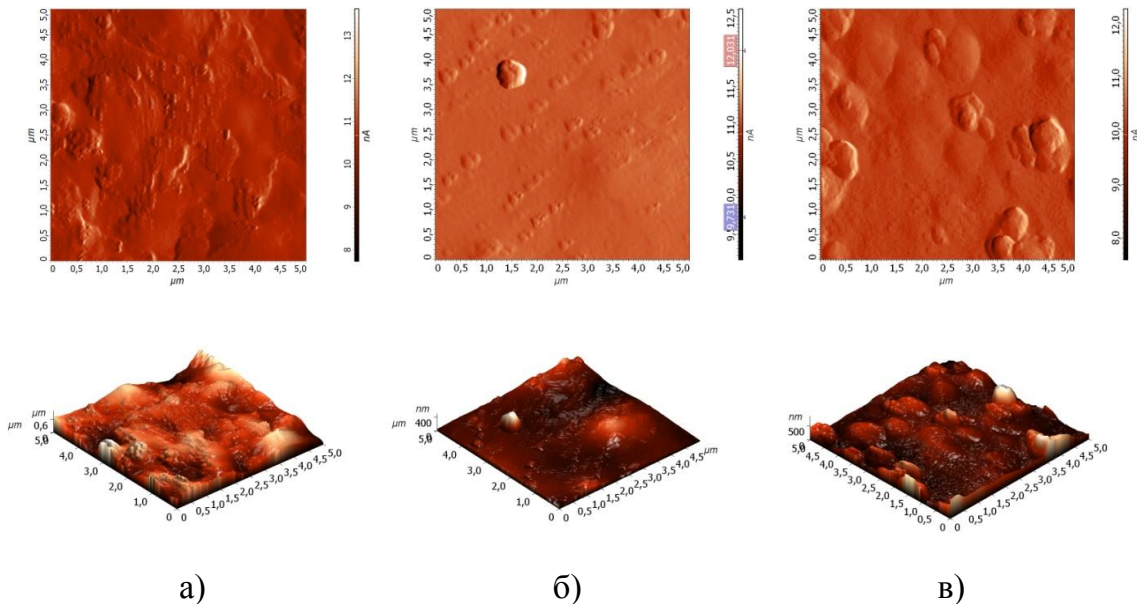


Рисунок 9 – АСМ-изображения (5×5) для композиции на основе Аквапола 15, для загусток: Манутекс RS (а), Лапрол ДЗ (б), «Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (в)

Применение комплексного загустителя позволяет уменьшить количество различных по высоте образований, а также изменить их характер до гладких и ровных, что также подтверждается снижением значения средней арифметической шероховатости (табл.6).

Таблица 6 – Параметры шероховатости поверхности пигментных пленок

ПУД	Средняя арифметическая шероховатость, Sa, нм		
	Манутекс RS	Лапрол ДЗ	«Манутекс RS – Лапрол ДЗ» (10:1)
Аквапол 11	464,25	214,51	236,66
Аквапол 15	268,08	54,34	182,14

Добавление ПУ компонента к модифицированному альгинатному загустителю уменьшает значение шероховатости (при сравнении с жесткой пленкой композиции на основе Манутекс RS) для Аквапола 11 и Аквапола 15 примерно в 2 и 1,5 раза соответственно.

ВЫВОДЫ:

1. На основании сравнительного анализа печатно-технических свойств композиций на основе ПУ пленкообразующих полимеров импортного производства и акриловых связующих для пигментной печати обоснована перспективность применения класса ПУ, с помощью которого можно получить прочные и интенсивные отпечатки с мягким грифом и другими дополнительными свойствами.
2. Проведен отбор наиболее эффективных пленкообразующих ПУД в качестве связующих в пигментной печати из ряда препаратов отечественного производства. Установлены концентрационные зависимости влияния применения дополнительных сшивающих агентов при использовании марок Аквапол 12, 21, 23 на совместимость компонентов и эффективность печати (мягкость грифа и прочность отпечатков).
3. Показано, что ПУД отечественного производства марки Аквапол 11 и 15 по ряду критериев (эластичность, адгезионная прочность, устойчивость к физико-химическим и физико-механическим воздействиям, дисперсность, прозрачность, совместимость с компонентами композиции) могут быть рекомендованы в качестве связующих в пигментных печатных красках.
4. На основании комплексной оценки реологического поведения исследуемых дисперсий (Аквапол 11 и 15) в составе композиций на основе различных по природе печатных систем, рекомендованы оптимальные концентрации современных загущающих веществ, обеспечивающих высокое качество узорчатой расцветки текстильных материалов. Показана стабильность свойств разработанных композиций при хранении, а также особенность реологического поведения ПУ загустителей импортного и отечественного производства, характеризующегося ростом вязкости при малых напряжениях сдвига, что определяет преимущество работы с такими загустителями при высоких скоростях.
5. Оценка колористических показателей печати показала, что использование ПУД в печатных композициях импортного производства позволяет достичь высоких показателей интенсивности окраски, в некоторых случаях улучшить показатели традиционных связующих.
6. Установлено, что добавление наполнителей, в том числе пигментов, не влияет на прочность пленки Акваполов 11 и 15 и их адгезию к волокну, а высокая фиксация обусловлена образованием как сил адгезии, так и сильных межмолекулярных связей за счет наличия уретановых и мочевиновых групп, что подтверждено методом ИК спектроскопии.

7. Методом ТГА показано, что в условиях эксплуатации наполненные пленки предлагаемых печатных композиций термоустойчивы при температурных режимах до 225-250°С, что подтверждается испытаниями глажения.

8. Разработана технология печатания рекомендуемыми пигментными композициями на основе ПУ связующих на станках карусельного типа с помощью сетчатых шаблонов. Предложена наиболее оптимальная линиятура сетки для всех изучаемых композиций (№ 61), возможно использование более мелких сеток. Показано, что водные композиции достаточно долго не высыхают и не «забивают» сетку шаблона. Установлена высокая эффективность фиксации пленок при температурном режиме от 90°С при времени 3 минуты. Композиции на основе предложенных ПУД обеспечивают качественные отпечатки на различных видах текстильных материалов, с мягким грифом, четкими контурами рисунков, сравнительно высокими показателями интенсивности окраски, а также устойчивые к физико-механическим воздействиям.

9. Оптимизированы предлагаемые рецептуры печатных композиций за счет применения разработанных комплексных загусток. Показано, что загустки на основе модифицированного альгината и хитозана совместимы с уретановым загустителем Лапрол ДЗ, и в оптимальных соотношениях (10:1) обеспечивают получение более мягкого грифа напечатанных материалов, что подтверждено методами микроскопии.

10. Доказана возможность получения конкурентоспособных напечатанных текстильных изделий и материалов за счет применения разработанных композиций, на основе экологических отечественных связующих веществ.

Список публикаций по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК

1. Кузнецова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Исследование реологических показателей печатных композиций на основе загустителей различной природы оптимальных для трафаретной печати // Изв. вузов. ТТП. – 2014. – №1. – С.77-82.
2. Кузнецова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Печатные композиции на основе полиуретановых связующих // Изв. вузов. ТТП. – 2014. – №2. – С.60-64.
3. Мищенко А.А., Короткова Н.П., Лебедев В.С., Панов Ю.Т., Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Водные полиуретановые дисперсии, не содержащие растворителя // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – №1-2. – С.18-21.
4. Кузнецова Е.Э., Мищенко А.А., Короткова Н.П., Сафонов В.В. Применение полиуретановых дисперсий в пигментной печати текстильных материалов на основе смесей природных и химических волокон // Химические волокна. – 2014. – №6. – С.53-56.
5. Кузнецова Е.Э., Бровкина И.С., Сафонов В.В. Изучение технологии получения пленок на основе полиуретановых полимеров для пигментной печати / Дизайн. Материалы. Технология. – 2014. – №5. – С.38-41.

Прочие статьи, тезисы докладов и материалы конференций

6. Михайлова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Разработка оптимальных параметров процесса печатания текстильных изделий на станках карусельного типа // Сборник Международной научно-технической конференции «Современные проблемы развития текстильной и лёгкой промышленности» – Москва, ФГБОУ ВПО МГУ-ТУ им. К.Г. Разумовского. – 2012. – С.77-80.

7. Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Оценка реологического поведения печатных композиций на основе полиуретановых связующих // Сборник научных трудов аспирантов. Вып.19 – Москва, ФГБОУ ВПО МГУДТ – 2013. – С. 127-133.
8. Кузнецова Е.Э., Тарасов А.Л., Сафонов В.В. Разработка оптимальной рецептуры пигментных композиций на основе полиуретановых дисперсий и технологии их применения на печатных станках карусельного типа «Chameleon» // Прогресс в отделке тканей. Сборник научных трудов посвящается 80-летию кафедры химической технологии волокнистых материалов. – Москва – 2014. – С.10-16.
9. Кузнецова Е.Э., Тяпкин И.И., Сафонов В.В. Исследование условий печати на станках карусельного типа // Сборник научных трудов аспирантов. Вып.20 – Москва, ФГБОУ ВПО МГУДТ – 2014. – С.51-56.
10. Михайлова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Оптимизация условий процесса печатания пигментами на станках карусельного типа // Тез. докл. Межвуз. науч.-техн. конф. аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (Поиск – 12). – Иваново, ИГТА – 2012. – С.90-91.
11. Михайлова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Оптимизация технологии процесса печатания текстильных изделий шелко-трафаретным способом // Тез. докл. Всерос. науч. конф. молодых ученых «Инновации молодежной науки». – Санкт-Петербург, СПГУТД – 2012. – С.106-107.
12. Михайлова Е.Э., Селезнёва Л.Н., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Development of optimal printing conditions on the “carousel” type machine “Chameleon” // Тез. докл. Научно-практич. конф. аспирантов ун-та на иностр. яз. – Москва, МГТУ имени А.Н. Косыгина. – 2012. – С.8.
13. Михайлова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Разработка оптимальных технологических параметров процесса печатания текстильных изделий в малотиражном производстве // Тез. Докл. 64-ой межвуз. науч.-техн. конф. «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству». – Кострома, КГТУ, том 2 – 2012. – С.19.
14. Михайлова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Анализ качества печати пигментными красителями на машинах карусельного типа // Тез. докл. 3-его Всерос. семинара «Физическая химия поверхностных явлений и адсорбции» (Плёт – 2012), Иваново, ИГХТУ. – 2012. – С.55.
15. Михайлова Е.Э., Сафонов В.В. Оптимизация условий процесса печатания текстильных изделий трафаретным способом // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (Текстиль – 2012). – Москва, МГТУ им. А.Н. Косыгина – 2012. – С.133.
16. Михайлова Е.Э., Третьякова А.Е., Сафонов В.В. Разработка технологических параметров печатания в малотиражном производстве // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной промышленности» (Прогресс – 2012), Иваново, ИТГА. – 2012. – С.100-101.
17. Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Оценка эффективности применения полиуретансодержащих композиций для пигментной печати // Тез. докл. Межвуз. науч.-техн. конф. аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (Поиск – 2013). – Иваново, ИВГПУ. – 2013. – С.91-92.
18. Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Изучение свойств полиуретановых связующих для пигментной печати // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной промышленности» (Прогресс – 2013). – Иваново, ИВГПУ. – 2013. – С.181-182.

19. Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Оптимизация печатных составов на основе полиуретановых связующих // Тез. докл. Междунар. науч.- техн. конф. «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и лёгкой промышленности». – Москва, МГУДТ. – 2013. – С.142-143.
20. Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Влияние выбора характеристик качества изготовления печатной формы на результаты печати // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Новое в технике и технологии текстильной и лёгкой промышленности» - Витебск, ВГТУ. – 2013. – С. 383.
21. Бровкина И.С., Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Применение полиуретановых дисперсий в качестве связующих в пигментной печати // Тез. докл. Всерос. науч. студ. конф. «Инновационное развитие лёгкой и текстильной промышленности» (ИНТЕКС – 2014). – Москва, МГУДТ. – 2014. – С.66-67.
22. Кузнецова Е.Э., Бровкина И.С., Сафонов В.В. Применение новых синтетических связующих в пигментной печати и упрочнение окрасок за счёт совокупных плёнок с их участием // Тез. докл. Всерос. межвуз. науч.- техн. конф. молодых ученых и студ. «Студенты и молодые ученые КГТУ – производству». – Кострома, КГТУ. – 2014. – С. 34.
23. Кузнецова Е.Э., Сафонов В.В. Исследование влияния природы загустителя в смеси с полиуретановым связующим на условия печати на станках карусельного типа // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Инновационные технологии развития текстильной и легкой промышленности». – Москва, МГУТУ им. К.Г.Разумовского. – 2014. – С.194-195.
24. Кузнецова Е.Э., Дунец Е.А., Сафонов В.В. Камуфляжная печать на станках карусельного типа «Chameleon» при использовании полиуретановых композитов // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Актуальные проблемы науки в развитии инновационных технологий (Лен-2014)». – Кострома, КГТУ. – 2014. – С.139-140.
25. Кузнецова Е.Э., Ороспаева П.А., Сафонов В.В. Пигментные печатные композиции на основе полиуретановых и комплексных загустителей // Тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. «Дизайн, технологии и инновации в текстильной и легкой промышленности» (ИННОВАЦИИ – 2014). – Москва, МГУДТ. – 2014. – Ч.2 – С.15-17.
26. Кузнецова Е.Э., Бровкина И.С., Сафонов В.В. Повышение эффективности применения полиуретановых полимеров в пигментной печати по текстилю // Тез. докл. Междунар. науч. конф. и X Всерос. олимп. молодых ученых «Композиционные и наноструктурные материалы». – Санкт-Петербург, СПГУТД. – 2014. – С.33.

Усл.-печ. 1,25 п.л. Тираж 80 экз.

Редакционно-издательский отдел МГУДТ
115093, г. Москва, ул. Садовническая, 33, стр. 1
Отпечатано в РИО МГУДТ