**СОДЕРЖАНИЕ**

ВВЕДЕНИЕ

1. РОЛЬ ХИМИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Подготовка текстильных материалов

1.2 Колорирование текстильных материалов

1.3 Заключительная отделка текстильных материалов

1.3.1 Аппретирование тканей

2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ

2.1 Основные положения теории отделки текстильных материалов с применением высокомолекулярных соединений

2.2 Проблемы, возникающие при применении предконденсатов термореактивных смол и их решение

2.2.1 Ухудшение механических свойств материалов

2.2.2 Выделение формальдегида

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

**ВВЕДЕНИЕ**

Производство текстиля и изделий из него (одежда, обувь, головные уборы, предметы домашнего быта и др.) является одной из самых древних технологий, наряду с медициной, сельским хозяйством, технологией приготовления пищи, домостроительством. Эти технологии на все времена, их результаты жизненно необходимы и востребованы всеми и каждодневно. Поэтому эти исключительно мирные области знания и практической деятельности человека развивались и совершенствовались синхронно с развитием цивилизации и, прежде всего фундаментальных и прикладных наук, реализуя их идеи и методы быстро и эффективно. Для всех этих технологий чрезвычайно важную, доминирующую роль всегда играла и будет играть химия.

Производство текстиля состоит из двух очень непохожих по своей сути стадий: механической и химической технологий. На первой, механической технологической фазе осуществляется производство из природных или химических волокон пряжи (прядение), из которой затем изготавливаются ткани (ткачество). Практически никаких химических превращений с волокнами, пряжей и тканью на этой стадии не происходит. Связь с химией состоит лишь в том, что все текстильные волокна (природные, химические) являются разнообразными полимерами с определенным химическим строением и физической структурой. Поэтому для реализации механической стадии технологии необходимы обширные знания физико-механических свойств волокон, которые определяются их химической и физической природой.

Химическая технология текстильных материалов в качестве объекта воздействия имеет дело с суровой тканью (реже пряжей), трикотажем или нетканым материалом. Это еще не конечный продукт, ему предстоит пройти долгий путь, включающий большое число операций физико-химического воздействия или химических превращений.

Основными стадиями химической технологии текстильных материалов (отделки) являются очистка текстильных материалов от загрязнений, колорирование (крашение и печатание) и заключительная отделка (аппретирование).

В развитии химической технологии производства текстиля, как области знания и прикладной деятельности, принимали активное участие видные ученые химики разных стран (Перкин, Зинин, Порай-Кошиц, Ворожцов, Ильинский, Корозерс и др.). Это и понятно, поскольку производство текстиля и изделий из него на долгом пути развития цивилизации играло огромную бытовую, социальную, экономическую и, наконец, политическую роль. Развитие этой технологии характеризовало уровень культуры, науки, экономики страны. Текстиль был важным предметом торговых общений между народами, причиной открытия новых торговых путей («Великий шелковый путь»), одним из поводов для торговых и настоящих войн (например, между Францией и Англией в начале XIX века). В настоящее время текстиль является одним из важнейших предметов соглашения в рамках Всемирной торговой организации. И это не случайно, поскольку доходы от производства и потребления текстиля с древнейших времен, как и сегодня и в обозримом будущем, составляют от 15 до 20 % общих поступлений в бюджет больших государств (США, Китай, раньше – СССР).

Цель курсовой работы – дать общее представление о процессах отделки текстильных материалов и обзор о современных полимерных составах для отделки текстильных материалов.

**1. РОЛЬ ХИМИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В основе комплексной технологии производства текстиля лежат многочисленные физико-химические явления и химические превращения и практически все основные разделы химии активно используются в ее теории и практике.

1.1 Подготовка текстильных материалов

В основе подготовки текстильных материалов, т.е. очистки от загрязнений и придание текстилю белизны, прежде всего лежат коллоидно-химические процессы и, в частности, с участием поверхностно-активных веществ, поскольку удаление загрязнений осуществляется через эмульгирование не растворимых в воде загрязнений гидрофобного характера (жиры, воска) с помощью моющих эмульгирующих ПАВ.

Загрязнения, имеющие окраску (природные пигменты), для придания текстильному материалу белизны должны быть обесцвечены (разрушение хромофорной системы пигмента без деструкции полимерной основы волокна), что достигается обработкой специально подобранными неорганическими окислителями (хлориты, гипохлориты, пероксиды). Эта важная часть технологии опирается на неорганическую химию (окислители), химию красителей (теория цветности), физическую химию (окислительно- восстановительные реакции), полимерную химию (окислительная деструкция полимеров), химическую физику (радикально-цепные реакции окисления органических веществ). Приведенное перечисление не исчерпывает полного списка химических и физико-химических процессов и явлений, присущих только первой химико-технологической фазе производства текстиля.

Одной из операций подготовки (и не только подготовки) текстиля является придание материалу стабильной формы путем его тепловой обработки (пар, горячий воздух, ИК-обогрев), обеспечивающей протекание релаксационных процессов, которые снимают локальные напряжения в материале вплоть до надмолекулярной структуры волокна. Материал в этих условиях переходит в термодинамически равновесное состояние. Следовательно, в данной операции мы имеем дело с физикой и физикохимией полимеров.

1.2 Колорирование текстильных материалов

Колорирование, т.е. формирование окраски на текстильном материале целиком по его площади (крашение) или локальное, согласно рисунку художника, в широком понимании можно рассматривать как взаимодействие низкомолекулярных окрашенных соединений (красители или пигменты) с твердым бипористым (микро- и макропоры) дисперсным полимерным текстильным материалом. Как правило, это взаимодействие осуществляется в результате массопереноса окрашенного вещества в форме иона или незаряженной молекулы из внешней среды (фазы), чаще всего жидкой, реже гелеобразной или газовой, в твердую фазу волокна с последующим проникновением красителя во внутреннюю структуру волокна и закреплением его сорбционными связями различной природы (физическая сорбция или хемосорбция). Такой сложный межфазный, гетерогенный процесс включает в себя как основные стадии диффузию и сорбцию. Диффузия является лимитирующей стадией, определяющей скорость протекания процессов крашения и печатания, а сорбция, ее термодинамические свойства (сродство, теплота, энтропия) влияют на устойчивость окраски.

В зависимости от химической и физической природы волокон и химического строения красителей (принадлежность к определенному классу) проявляются различные механизмы диффузии и сорбции красителей.

В случае нетермопластичных гидрофильных волокон (целлюлозные, белковые) с развитой структурой микропор диффузия красителя осуществляется через жидкость (вода), заполняющую микропоры этих волокон – «поровый» механизм – с одновременной физической или химической сорбцией ионов красителей на активных центрах (ионогенные группы) волокна.

Соотношение диффузионных и сорбционных свойств системы волокно-краситель определяет скорость и эффективность формирования окраски. Между скоростью диффузии и сродством красителя к волокну имеется сложная зависимость, как между кинетическими и термодинамическими параметрами системы. В упрощенном виде феномен окрашивания текстильного материала можно определить как реализацию этих параметров в двуединстве; без проявления их в совокупности окраска сформироваться не может. Краситель должен иметь сродство к волокну, что определяется комплиментарностью химического строения красителя и полимера волокна, а также должны быть выполнены условия для диффузии, т.е. наличие концентрации и диффузионной проницаемости волокна.

Чем выше сродство красителя к волокну, тем более интенсивно он взаимодействует с волокном и тем медленнее диффундирует. В то же время, чем выше сродство тем эффективнее и полнее краситель переходит из внешней фазы в волокно, образуя более устойчивую окраску. Такая зависимость между кинетикой и термодинамикой процесса определяет основной принцип практики колорирования: нахождение оптимального с точки зрения химика-технолога соотношения между диффузией и сорбцией («золотое сечение»).

В случае термопластичных волокон, а это большинство синтетических волокон, механизм диффузии красителей в волокне принципиально иной. Диффузия в эти волокна, существующие при комнатной температуре в застеклованном состоянии, невозможна, поскольку их структура «монолитна», не содержат пор, соизмеримых с размерами молекул (ионов) красителей и поэтому недоступна для диффузии. При повышении температуры до превышения температуры стеклования волокна оно переходит в высокоэластичное состояние с достаточным свободным объемом динамических пор, возникающих за счет сегментарной подвижности макромолекул в аморфной области волокна.

Как и в случае нетермопластичных волокон, для термопластичных материалов также существует аналогичная зависимость между диффузией и сорбцией. Однако роль влияния температуры для термопластичных волокон проявляется сильнее. До температуры стеклования диффузия практически не идет, а в условиях превышения температуры скорость диффузии D является функцией разности температур D= f(ΔT). Эта зависимость для формирования окраски требует высоких температур; ограничением является температура плавления волокна.

Все вышеописанные механизмы диффузии и сорбции характерны для всех классов красителей и видов волокон, за исключением пигментов, принцип фиксации которых совершенно иной. Они фиксируются – приклеиваются на текстильном материале с помощью специально подобранных полимерных клеев – связующих (адгезивов), химическая и физическая природа которых определяет эффективность крашения и печатания и качество окраски. Такими связующими служат специально синтезированные акрилаты, обеспечивающие устойчивость окраски за счет своей эластичности, свето- и погодостойкости, устойчивости к истиранию и т.д.

Таким образом, эта технология колорирования базируется не на диффузионно-сорбционных процессах, а на процессах физики и химии полимеров, на явлениях адгезии и физикомеханике полимеров.

Как было сказано ранее, все классы красителей, кроме пигментов, объединенные общим диффузионно-сорбционным механизмом колорирования, проявляют специфику в химическом взаимодействии с волокном. В этом отношении их можно подразделить на следующие группы в зависимости от характера сорбции красителя волокном:

* физическая обратимая сорбция: прямые красители на целлюлозных волокнах, дисперсные красители на синтетических волокнах;
* химическая сорбция с образованием обратимой ионной связи: кислотные красители на белковых волокнах, катионные красители на полиакриловых волокнах;
* химическая сорбция с образованием необратимой ковалентной связи: активные красители на целлюлозных, белковых, полиамидных волокнах;
* образование нерастворимых пигментов во внутренней структуре волокон: кубовые, сернистые, нерастворимые азокрасители на целлюлозных волокнах.

С точки зрения химических превращений интересны кубовые и сернистые красители. Эти красители имеют свои технологические особенности, связанные с тем, что они изначально являются не красителями, а пигментами и их необходимо перевести в водорастворимую форму, создать условия для диффузии их в этой форме в волокно и сорбции в его структуре, а затем вернуть им первоначальную форму пигмента (в кристаллическом состоянии) и тем самым обеспечить высокую устойчивость окраски. Кубовые и сернистые красители являются по своему строению и химическим свойствам окислительно-восстановительными системами. Их восстановленная форма растворима в сильнощелочных растворах, а при окислении они теряют растворимость. На этих окислительно-восстановительных процессах, дополняющих диффузионно-сорбционные явления, основана технология колорирования кубовыми и сернистыми красителями.

**1.3 Заключительная отделка текстильных материалов**

Как новый дом без внутренней отделки и инженерных коммуникаций не пригоден для жилья, так и суровый текстильный материал только после отделки на химической стадии технологии и ее последней стадии – аппретировании становится готовым текстильным материалом с комплексом потребительских свойств. Большинству текстильных материалов, используемых в быту и особенно в технике, придается износостойкость к определенным видам разрушающего воздействия (механо-, термо-, хемо-, фото-, биодеструкция). Чаще всего материал в изделии испытывает одновременно несколько разрушающих воздействий. Поэтому очень важно выделить доминирующий вид разрушения и соответственно обеспечить защиту текстильного материала и изделия от этого вида разрушения. При общей радикальной природе процессов разрушения от всех факторов воздействия (отдельно стоит биодеструкция) каждый из этих факторов имеет свой специфический механизм действия и требует соответствующих специальных средств защиты. Эта технология имеет много общего с проблемой деструкции (старения) и стабилизации полимеров, глубоко проработанной в рамках химической физики, а механизм светостарения окрашенных текстильных материалов и их светостабилизации смыкается с проблемами фотохимии окрашенных веществ.

Помимо общего требования к текстильным материалам – износостойкости, к ним предъявляются дополнительно специальные требования, учитывающие конкретное назначение материала: для одежды – формоустойчивость; для постельного белья – гидрофильность; для плащевых материалов – водоотталкивание; для спецодежды – маслоотталкивание, пониженная горючесть; для палаточных тканей – гидро- и биостойкость.

Все эти и другие свойства текстильным материалам придаются с помощью специальных препаратов – аппретов. Присутствие аппретирующего препарата на текстильном материале в количестве от 1 до 5 % от массы материала придает ему целиком специфические свойства: гидрофильные препараты обеспечивают гидрофильность, гидрофобные и олеофобные препараты – гидрофобность и олеофобность, биоцидные препараты – биологическую стойкость и биоактивность (вплоть до лечебных свойств), антипирены – огнезащищенность и т.д. Другими словами, аппрет, находящийся на текстильном материале в относительно небольшом количестве, переносит свои свойства на всю массу, на весь объем, на всю поверхность материала.

1.3.1 Аппретирование тканей

Аппретирование (от франц. apprkter - окончательно отделывать) в текстильной промышленности одна из основных операций заключительной отделки материалов (тканей, трикотажа), в результате которой они приобретают ряд ценных свойств: повышенную износоустойчивость, безусадочность, несминаемость, гидрофобность, противогнилостность, негорючесть и др. В отдельных случаях аппретируют пряжу, когда она выпускается в виде товарной продукции (ниточные изделия).

Обязательными операциями технологического процесса аппретирования являются пропитка ткани соответствующим составом и последующая еёсушка*.* Для некоторых видов отделок необходима дополнительнаятермическая обработка*.* Вид отделки и её качество зависят от назначения ткани, сообщаемых эффектов, степени закрепления аппрета на волокне, устойчивости к стиркам, химической чистке и другим воздействиям.

Для аппретирования хлопчатобумажных и льняных тканей наиболее широко используются крахмальные аппреты. Это повышает износоустойчивость, улучшает внешний вид ткани, её наполненность, облегчает раскрой при пошиве изделий. В состав крахмальных аппретов, кроме крахмала и продукта его гидролиза (декстрина), входят смягчающие вещества (жиры, масла, мыла), гигроскопические вещества (глицерин, поваренная соль), вещества, сообщающие тканям блеск (воск, парафин и т.д.), антисептики (формалин, салициловая кислота, соли меди) и др. Однако крахмал и другие клеящие вещества удерживаются на ткани очень непрочно и смываются при первой же стирке, одновременно с этим исчезает и приданный эффект – наполненность, жёсткость, гладкость.

В связи с этим, более эффективными являются малосмываемые аппреты, которые, выполняя функции крахмала, достаточно прочно удерживаются на волокне при стирках. Они также улучшают внешний вид тканей, придают им необходимую упругость, шелковистость, значительно повышают стойкость материала к истиранию, создают условия для удобства раскроя полотна и пошива изделия. В качестве малосмываемых аппретов используют:

* термопластичные полимеры (отделка *МАПС* – малосмываемый аппрет с применением пластичных смол);
* термореактивные полимеры (отделка *МАРС* – малосмываемый аппрет реактивными смолами);
* акриламиды (CH2 = CH – CO – NH2), которые, обладая ненасыщенной двойной связью, способны легко полимеризоваться и реагировать с подвижными атомами водорода гидроксильных групп целлюлозы.

Для придания хлопчатобумажным, льняным и вискозно-штапельным тканям несминаемости применяют продукты начальной конденсации ряда синтетических смол. Пользуясь синтетическими смолами и специальными каландрами, можно получить на тканях эффекты тиснения, которые делают их похожими на ткани жаккардового переплетения, а также лощения, муаровый эффект и др.

Важной задачей при выработке некоторых тканей, например плащевых, является придание им водоотталкивающих свойств. Для этого поверхность ткани подвергают гидрофобизации. Первоначально она осуществлялась с помощью парафиново-стеариновых эмульсий с закреплением их на ткани уксуснокислым алюминием. Однако гидрофобные свойства тканей при носке постепенно утрачиваются. Более совершенны способы, основанные на применении новых синтетических материалов: хромолана, велана, препарата 246, силиконов и др. Многие из этих препаратов прочно химически связываются с волокном, благодаря чему эффект водоотталкивания становится устойчивым к различным факторам воздействия в процессе эксплуатации изделий.

Большинство текстильных материалов, прежде всего целлюлозные волокна, подвержено разрушению микроорганизмами - бактериями и плесневыми грибками. Для продления срока службы изделий, особенно подвергающихся длительному воздействию тепла и влаги, их обрабатывают антисептиками (противогнилостная обработка). Наиболее распространённый способ противогнилостной пропитки заключается в закреплении на тканях дубильных экстрактов солями меди и хрома. Существуют и другие методы защиты волокон от действия микроорганизмов, в частности весьма эффективными противогнилостными препаратами являются салициланилид (шерлан), диоксидихлордифенилметан (превентоль) и др.

Для придания тканям негорючести их подвергают огнезащитным пропиткам. Раньше ткань обрабатывали растворами фосфорных солей, смесью буры и борной кислоты и др. Однако после промывки огнестойкость полностью теряется. Более эффективно нанесение на ткань солей сурьмы, титана, олова с последующим переведением их в нерастворимые соединения, а также хлорированных углеводородов, например хлорнафталина. Одним из новых эффективных способов огнезащитной обработки ткани является образование эфиров целлюлозы при воздействии на неё фосфорной кислоты в присутствии дициандиамида, а также препаратом ТНРС.

Для защиты, шерстяных тканей от моли их обрабатывают растворами фтористых солей, а также различными органическими препаратами, содержащими одновременно атомы хлора, гидроксильные и сульфогруппы (эйланы), а также сульфамидные группы и атомы хлора.

**2. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ОТДЕЛКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРОВ**

Известно, что в виду расширения ассортимента и повышения качества текстильных материалов, заключительная отделка химическим способом получила большое распространение в сфере производства одежных тканей. Такая обработка предполагает нанесение разнообразных по химической и физической природе отделочных препаратов на полотна ткани с целью улучшения их внешнего вида и получения специального грифа (умягчение, наполнение и т.д.), либо придания устойчивости к внешним воздействиям и сообщения специальных свойств (малосминаемости, малоусадочности, устойчивости к загрязнениям разного вида, антистатических, гидрофобных, гидрофильных свойств и т.д.).

Вид и характер применяемой отделки определяется ассортиментом и назначением данного вида ткани, а также природой волокна, из которого она изготовлена. Подавляющее число одежных тканей должно обладать достаточно высокой износостойкостью, малосминаемостью, малоусадочностью, поэтому соответствующая обработка необходима для целлюлозных, шерстяных и шелковых материалов. Наряду с этим, пальтовым и костюмным тканям при отделке сообщаются водоотталкивающие и грязеотталкивающие свойства. Антистатическая отделка необходима текстильным материалам, состоящим из полиэфирных, полиамидных и ацетилцеллюлозных волокон.

2.1 Основные положения теории отделки текстильных материалов с применением высокомолекулярных соединений

Ввиду того, что качественным швейным изделиям важно обладать рядом эксплуатационных качеств - быстрым восстановлением исходной формы после смятия и стабильностью линейных размеров, ткани, содержащие целлюлозные волокна подвергают малосминаемой и малоусадочной отделке. На практике эти виды отделок часто совмещают, поскольку для них используются химические препараты одних типов.

Под несминаемостью (малосминаемостью) текстильного материала подразумевают способность его к быстрому восстановлению исходной формы и расправлению складок после прекращения действия сминающей нагрузки. Обычно этот показатель характеризуется углами восстановления складки на ткани после ее смятия по основе и утку (или суммой этих углов), выраженными в градусах или процентным соотношением этих углов от полного угла восстановления. Сминаемость волокнистого материала определена упруго-эластическими свойствами волокна и тесно связана с его молекулярной и особенно надмолекулярной структурой, условно состоящей из деформируемой (аморфной), недеформируемой (кристаллической) и переходной областей, которые определяют поведение волокна при деформациях. Недеформируемыми областями являются кристаллиты (области высокоупорядоченного расположения макромолекул); в переходных областях макромолекулы прочно удерживаются в первоначальных положениях и при действии нагрузки наблюдаются смещения структурных элементов волокна, а возникающие при этом внутренние напряжения после снятия нагрузки возвращают макромолекулы в исходное положение; аморфные области обуславливают пластическую деформацию за счет внутреннего сдвига макромолекул (или образуемых ими структурных элементов) под действием внешней нагрузки. Гидратцеллюлозные волокна характеризуются значительной пластичностью, и поэтому легко подвергаются сминанию.

Увеличить долю упруго-эластической деформации можно путем введения дополнительных прочных ковалентных связей-сшивок между макромолекулами волокна, что способствует стабилизации системы. Для этих целей традиционно используются отделочные вещества на основе предконденсатов термореактивных смол [5 – 14 ]. Все отделочные вещества на основе смолы являются метилольными (т. е. содержащими -СН2OH-группы) производными органических соединений и по своей реакционной способности могут быть разделены на две группы. К первой относятся соединения, молекулы которых легче взаимодействуют между собой (давая сшитые нерастворимые продукты), чем с макромолекулами целлюлозы. В этом случае малосминаемость обеспечивается за счет образования поверхностной пленки термопластичного полимера. Предконденсаты смол этой группы эффективны при обработке гидратцеллюлозных тканей, к ним относятся препараты на основе диметилолмочевины под названием карбамол, производных меламинформальдегида – гликазин и метазин. Ко второй группе относятся соединения, более склонные к реакциям взаимодействия с -ОН группами целлюлозы, чем друг с другом. Такие препараты, полученные на основе метилольных производных этиленмочевины (карбамол ЦЭМ), ацетилендимочевины, пропиленмочевины, триазинонов (карбазон Э и карбазон О) и алкилкарбаматов используются для малосминаемой и малоусадочной отделки хлопчатобумажных и льняных тканей. При обработке целлюлозных материалов, водные растворы с отделочными препаратами заполняют субмикроскопические поры и пустоты аморфной и, возможно, переходной областей волокна. Затем при создании определенных температурных и других условий в этих пустотах протекают химические реакции смолообразования и взаимодействия с функциональными -ОН-группами целлюлозы. Образующиеся смолы сохраняют часть свободных метилольных групп, которые взаимодействуют с гидроксильными группами целлюлозы с образованием ковалентных связей.

Эффект малоусадочности объясняется химическим взаимодействием предконденсатов с гидроксильными группами целлюлозного волокна или их физической блокировкой трехмерной пленкой образованного полимера, вследствие чего, текстильный материал теряет свойство гидрофильности, а значит и способности смачиваться. В этом случае набухание волокон ткани резко уменьшается, что препятствует увеличению последней по толщине и укорачиванию по длине. Отложившийся в субмикроскопических порах гомополимер смолы фиксирует линейные размеры текстильного материала, заданные в процессе заключительной отделки.

Из-за простоты обработки, как правило придание свойств малосминаемости хлопчатобумажным тканям осуществляется сухим способом (для вискозных тканей он единственный), т.е реакции взаимодействия происходят между молекулами предконденсата термореактивной смолы и целлюлозы в ненабухшем состоянии. В этом случае устойчивость к смятию, как правило, улучшается как в сухом, так и мокром состояниях (из-за приобретенной гидрофобности). Мокрый способ обработки применяется для получения хлопчатобумажных тканей не требующих глажения, так как малосминаемость сухой ткани не изменяется, но при увлажнении воспроизводится форма изделия, заданная в момент пропитки сшивающими агентами. Такая обработка проводится с помощью предконденсатов синтетических смол второй группы или специально разработанными соединениями (отечественные препараты: этакмон ДС, метилолакриламид, эпоксидные смолы), которые могут взаимодействовать с целлюлозой в нейтральной, слабокислой или щелочной среде.

Общая схема технологического процесса малосминаемой и малоусадочной отделки состоит из операций пропитки предконденсатом, сушки и термообработки.

Пропитка при 20-30°С с последующим отжимом 60-100% (от массы сухой ткани) отделочного раствора должна обеспечивать хорошее проникновение предконденсата смолы в глубь волокна. Более полное удаление жидкости с ткани снижает миграцию предконденсата, что в дальнейшем уменьшает поверхностное отложение смолы. Сушка осуществляется при 80-100°С до достижения влагосодержания 6-10%, необходимого для оптимального распределения молекул предконденсата на поверхности субмикроскопических пор. На стадии сушки, в момент первоначального нагрева в условиях малоинтенсивного испарения воды из волокна ускоряется диффузия молекул предконденсата с поверхности внутрь волокна. На стадии термообработки при температуре 140-160°С в течении 3-5 мин проходят реакции образования смолы и сшивки макромолекул волокна для интенсификации которой требуется применение катализаторов. С этой целью, с препаратами на основе смол первой и второй группы при сухом способе придания малосминаемости используют кислые соли металлов, протонные кислоты или комбинации органических кислот с хлоридами, нитратами или сульфатами металлов II и III групп периодической системы. Катализатор обеспечивает достижение равновесия между метилольными группами и формальдегидом, способствует вводу в реакцию необходимых количеств формальдегида, ускоряет образование связей между метилольными группами, формальдегидом и целлюлозой.

Для повышения устойчивости шерстяных изделий к смятию традиционно применяются предконденсаты в смеси со слабыми восстановителями. В процессе сушки при температуре 100°С и термообработки при 120°С под действием восстановителей происходят процессы перестройки системы поперечных связей в кератине, смолообразования и дополнительной сшивки предконденсата с кератином в присутствии низкотемпературного катализатора (буры). В результате такой обработки угол восстановлении после смятия возрастает в 1,5-2 раза. При этом снижается свойлачиваемость и усадка, возрастает устойчивость к истиранию. Кроме смолообразующих предконденсатов для придания малосминаемости и формоустойчивости шерстяным изделиям используются также готовые полимеры, например, полиуретаны или эпоксидные смолы. Для снижения свойлачиваемости тканей можно использовать их хлорирование с последующим пропитыванием водными растворами продуктов взаимодействия полиамида с эпихлоргидрином, фиксация которых на шерстяном волокне происходит в процессе сушки и термообработки. С другой стороны известно, что хлорины загрязняют сточные воды, поэтому некоторые исследователи [15,16] предлагают заменить химическую и биологическую обработку - плазменной, оказывающей стерилизующее действие и снижающей свойлачиваемость шерстяных тканей.

Традиционная заключительная отделка ткани из шелка имеет сходство с отделкой искусственных целлюлозных волокон и предполагает обработку аминоформальдегидными смолами по плюсовочно–термофиксационному способу с промежуточной сушкой (привес смолы 10%, температура термообработки 135°С, время 3 мин). Такая отделка в основном увеличивает суммарный угол восстановления в сухом состоянии. Однако, при использовании глиоксалевых смол и поликарбоновых кислот глубина цвета образцов, окрашенных кислотными и прямыми красителями, снижается.

Операции пропитки ткани предконденсатами синтетических смол часто совмещают с процессом их умягчения и придания дополнительных свойств, например, гидрофобности и грязеотталкивания. Как уже отмечалось выше, соответствующими добавками в пропиточную ванну можно снизить ослабление прочности ткани и повысить ее устойчивость к истиранию. Для этих целей в качестве самостоятельной отделки используют мягчители на основе различных высокомолекулярных соединении и ПАВ. Например, отделка силиконовыми и фторсодержащими полимерами [17] позволяет получить материалы с повышенной устойчивостью к загрязнениям и истиранию, что очень важно, для тканей из натуральных, искусственных и смешанных волокон верхнего одежного ассортимента. Ткани, обработанные препаратами, содержащими микросиликоновые эмульсии Softener 8600 (ф. DOW Corning), Fluftone SWS (ф. Ароlо Сhеmical), Cinsil MW (ф. Stockhausen) и др. приобретают повышенную устойчивость к многократным стиркам и химическим чисткам. В данном случае, улучшение потребительских свойств происходит за счет образования непрерывной, тонкой упругой пленки отделочного вещества, сглаживающей поверхность волокон, предохраняющей ее от истирания, попадания внутрь волокна влаги и упрочняющей окраску с сохранением пористости и воздухопроницаемости.

2.2 Проблемы, возникающие при применении предконденсатов термореактивных смол и их решение

2.2.1 Ухудшение механических свойств материалов

Широкое применение предконденсатов термореактивных смол обусловлено высоким эффектом несминаемости и малоусадочности, достигаемым после аппретирования. Однако, с увеличением количества препарата наносимого на ткань, вследствие фиксации структуры волокон и повышении ее жесткости, происходит заметное ухудшение механических свойств материалов – понижается их разрывная нагрузка и растяжимость, устойчивость к истиранию, многократному растяжению и изгибу. При нанесении 7-8 % синтетических смол от массы сухой ткани (отделка не требующая глажения) эффект несминаемости, оцениваемый по сумме углов раскрытия, составляет 220-250° против 70-100° до обработки ткани, а потери прочности на разрыв хлопчатобумажных и льняных тканей 30-40 %, при уменьшении содержания смолы на ткани до 5 % (легкое глажение) - 200-220°, а потери прочности на разрыв 20-35 %. При содержании до 4 % (прочность на разрыв 15-30 %) ткань уже не приобретает эффекта «стирай-носи», а становится только несминаемой и малоусадочной.

Устранить этот недостаток можно путем введения в отделочные композиции мягчителей на основе термопластичных полимеров, силиконов или ПАВ, что способствуют образованию с предконденсатами смол внутри волокна менее жестких и напряженных эластических структур. В результате, уменьшается жесткость обработанной ткани и улучшается рад других показателей качества: устойчивость к истиранию, разрывная прочность, добротность, наполненность тканей. В многочисленных работах [18, 19, 20] предлагается вводить в отделочный раствор этиленовые или силиконовые полимеры. Из отечественных, применяются препараты на основе полиэтиленовой эмульсии и ГКЖ-94, а из зарубежных – мягчители, разработанные фирмами ВАSF, Неnkel, DOW Соrning (8803 Softener), Ivax. Силиконы в качестве мягчителей позволяют не только снизить потери механической прочности в 2-2,5 раза, но и придать тканям эффект водо- и грязеотталкивания, усилить эффект малоусадочности и несминаемости на 25-35 градусов, приданный смолами.

Устранить механические потери прочности можно усовершенствованием процессов сушки и условий реакций смолообразования. В работах [21 – 26] предлагается использовать энергию электромагнитных колебаний высокой частоты для замены традиционных видов подвода тепла, что позволяет совместить операции сушки и термофиксации пропитанных отделочным раствором тканей, сократить продолжительность процесса до 4,5 с, повысить качественные показатели готовых тканей по углу раскрытия складки на 5%, а по снижению прочностных характеристик на 10%.

Исследованиями ряда авторов [27] было установлено, что при переходе от традиционных фиксирующих средств (горячий воздух, перегретый водяной пар) к водно-органической фактор эффективности отделки, характеризующийся как отношение изменения суммарных углов раскрытия складки к снижению разрывной нагрузки ткани увеличивается в 1,5-2 раза, что объясняеться изменением характера «сшивки» полимеров. При фиксации отделочных препаратов в среде перегретых паров азеотропа в сравнении с горячим воздухом количество образующихся поперечных связей снижается, а их длина возрастает, упругие свойства материала при этом увеличиваются.

Существенно улучшить физико-механические показатели аппретированной ткани позволяет предварительная плазменная обработка ее перед процессом малосминаемой отделки. По мнению ряда исследователей [28, 29], в некоторых случаях увеличение разрывных характеристик аппретированных тканей, подвергшихся плазменной обработке на 5-70%, по сравнению с исходными, неотделанными, объясняется более высокой адгезией волокон друг к другу.

2.2.2 Выделение формальдегида

Формальдегид – бесцветный газ с резким раздражающим запахом. Тпл=118°С, Ткип=19,2°С, хорошо растворим в воде, спиртах [30]. В природе он образуется в атмосфере под действием ультрафиолетового излучения и из атмосферы усваивается живыми организмами. В промышленности формальдегид получают окислением метилового спирта или метана кислородом. Формальдегид образуется при неполном сгорании органических веществ (бензина, нефти, угля), в том числе содержится в сигаретном дыме. Формальдегид токсичен, действует на организм как: раздражающий газ, вызывает дегенеративные процессы в паренхиматозных органах, сенсибилизирует кожу [31]. Есть указания о сильном действии формальдегида на центральную нервную систему. Свободный формальдегид инактивирует ряд ферментов в органах и тканях, угнетает синтез нуклеиновых кислот, нарушает обмен витамина С, обладает мутагенными свойствами.

На текстильном предприятии опасность воздействия паров формальдегида при работе со смолами возникает на следующих переходах: в процессе приготовления отделочных составов и их нанесения, при проведении термообработки и при хранении обработанных полотен.

Существуют международные и национальные нормы содержания формальдегида в воздухе, в рабочих помещениях, в атмосфере, в сточных водах и в текстильных материалах. Нормы эти ужесточаются с каждым годом и различаются в разных странах. Согласно российскому стандарту ГОСТ Р 50729-95 «Материалы текстильные. Предельно допустимые концентрации свободного формальдегида», установлены допустимые концентрации свободного формальдегида для материалов бытового назначения (ткани и изделия льняные, полульняные, хлопчатобумажные и смешанные), численные значения которых представлены в табл.1 [32].

Таблица 1 - Допустимые концентрации свободного формальдегида (Ф) в материалах бытового назначения

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Группа I содержание Ф до 1000 мкг/г | Группа II содержание Ф до 300 мкг/г | Группа III содержание Ф до 75 мкг/г | Группа IV без содержания Ф |
| текстильные материалы (МТ) для изделий пальтово-костюмного ассортимента | МТ для изделий платьево-блузочного ассортимента и сорочек верхних | МТ для нательного и постельного белья, в том числе для детей всех возрастных групп, кроме детей в возрасте до 1 года | МТ для детей в возрасте до 1 года |

Большинство традиционных обработок смолосодержащими препаратами не удовлетворяют этим условиям. Отщепление формальдегида, в большей или в меньшей степени, происходит за счет гидролитического разрушения смол в зависимости от типа предконденсата и катализатора.

С учетом этого, следует выделить три направления решения проблемы, связанной с выделением свободного формальдегида при аппретировании и хранении тканей. Первое направление связало с обеспечением оптимальных условий конденсации с образованием минимального числа свободных метильных групп и эфирных мостиков, при образовании которых может выделяться формальдегид, а также свободного не прореагировавшего формальдегида. Например, использование эффективного катализатора, ускоряющего реакцию взаимодействия отделочного препарата с целлюлозой, позволяет снизить концентрацию предконденсата смолы на 20-40 % [33].

Введение в состав пропиточного раствора компонентов, способных связывать формальдегид в процессе выделения в два и более раз снижает загазованность парами формальдегида рабочей зоны цехов и уменьшает его содержание на ткани в процессе хранения. Действие применяемых для этих целей ингибиторов, таких как бисульфит натрия, мочевина, дициандиамид, дитионит натрия [34, 35] зависит от вида использованного при отделке катализатора.

Второе направление связано со снижением на 30-50 % концентрации смолообразующих компонентов отделочных композиций за счет их совместного применения с такими препаратами как гидроксиламин [36], силиконовая эмульсия [37, 38] и др. Эти химические вещества в определенном соотношении позволяют восполнить недостаток предконденсата при несминаемой отделке ткани, но не способны полностью его заменить.

Одним из наиболее радикальных способов перехода к заключительной отделке с малым содержанием формальдегида является синтез новых отделочных препаратов. В первую очередь к ним можно отнести препараты на основе эфиров производных этиленмочевины. Эффективными отечественными препаратами здесь являются СтабиТекс, Рукон, ФЛИР, карбамол МТ, карбамол МТ-2, карбамол 2 М, отексид Д-2 [39, 40]. К их зарубежным аналогам можно отнести: Fixapret ЕСО и NF (ВАSF), Protopez 6036 (Вауеr-Таnаtex), Reactisol DP-4 (Glotex Chemicals), Aerotex NFC (Freedom Textile Chemicals) [41]. В результате исследований [40] было установлено, что низкоформальдегидные отделочные препараты, по сравнению с традиционными, требуют более высоких температур фиксации для достижения нормируемых показателей отделки. Тем не менее, в большинстве случаев применение данных препаратов способствует значительному (в 2-10 раз) снижению содержания формальдегида на отделанной ткани.

Применение эффективного катализатора обеспечивает снижение температуры фиксации отделочных препаратов и высокое качество отделки тканей с низким содержанием на ней свободного формальдегида (таблица 2).

Таблица 2 Сравнительные технические результаты малосминаемой отделки вискозных штапельных тканей.

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование отделочного препарата | Наименование катализатора | Параметры фиксации | Суммарный угол раскрытия складки, град | Содержание свободного формальдегида на ткани, мкг/г |
| температура, °С | время, мин |
| Карбамол ЦЭМ | Хлорид аммония | 150 | 4,0 | 248 | 2184 |
| Карбамол 2М | Хлорид аммония | 160 | 3,5 | 246 | 773 |
| Персульфат аммония | 150 | 4,0 | 272 | 199 |
| Карбамол ГЛ | Хлорид аммония | 150 | 4,0 | 244 | 1173 |
| Отексид Д2 | Хлорид аммония | 160 | 3,5 | 237 | 102 |
| Персульфат аммония | 150 | 4,0 | 269 | 99 |
| Карбамол МТ | Хлорид аммония | 160 | 4,0 | 227 | 261 |
| Персульфат аммония | 140 | 4,0 | 241 | 90 |
| Карбамол МТ2 | Хлорид аммония | 160 | 4,0 | 225 | 760 |

Так же следует отметить, что высокую эффективность в качестве бесформальдегидных поперечно-сшивающих препаратов проявили себя такие вещества как глиоксаль; продукты взаимодействия глиоксаля с мочевиной, глиоксаля с ацетамидом [42, 43, 44], глиоксаля и диэтиленгликоля [45]; поликарбоновые кислоты с 3 и более карбоксильными группами; ненасыщенные дикарбоновые малеиновая и итаконовая кислоты и их смеси; 1,2,3-пропантрикарбоксильная с лимонной кислотой, а также реакционноспособные силиконы, содержащие алкокси- и амино - группы [46]. Основным недостатком глиоксаля и карбоновых кислот, используемых в качестве препаратов для малосминаемой отделки является то, что применение их для отделки окрашенных прямыми, активными, кубовыми и дисперсными красителями тканей, приводит к изменению цвета и снижению прочности окраски.

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Мы живем в век химии. Мы контактируем с продукцией химической промышленности постоянно, не зависимо от того, что мы делаем: принимаем ли пищу (всевозможные пищевые добавки), читаем ли книгу (типографские краски), принимаем ли душ (гели для душа, шампуни, бальзамы-ополаскиватели – чего только не придумали для этой простой процедуры химики), но единственное, что окружает нас 24 часа в сутки – это ткани.

Мы – дети прогресса, избалованные дети. Нам недостаточно просто иметь одежду, она, по нашему мнению, должна облегчать нам жизнь. Даже если не уходить в дебри требований для спецодежды (олеофобности, негорючести и т.д.), в нашей повседневной жизни мы хотим чтобы одежда не мялась и не теряла форму при носке, била стойка к истиранию, легко гладилась после стирки, а в идеале так и вовсе не требовала глажения. Все эти наши требования текстильная химия выполняет с помощью аппретов.

Наиболее часто в качестве аппретов используют смолы на основе формальдегида. Так например, предконденсат мочевиноформальдегидной смолы используют для придания изделиям из целлюлозных волокон свойств наполненности, малоусадочности, малосминаемости, формоустойчивости. С его помощью достигается устойчивость эффектов тиснения, лощения, серебристо-шелковистой отделки. Но формальдегид токсичен, и здесь очень важен контроль соблюдения международных и национальных норм содержания формальдегида в воздухе, рабочих помещениях, в атмосфере, в сточных водах и в текстильных материалах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Теория и практика подготовки текстильных материалов /Кричевский Г.Е., Никитков В.А. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 208 с.
2. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания /Кричевский Г.Е. – М.: Легкая индустрия. 1981, 207 с.
3. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов /Кричевский Г.Е. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
4. Советский энциклопедический словарь /Прохоров А.М. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1984. – 1600 с.
5. Химическая технология текстильных материалов /Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сепахов А.В. – М.: Легпромбытиздат, 1985. – 640 с.
6. Свойства хлопчатобумажных тканей с отделками термореактивными смолами /Иванникова И.М., Крючкова О.В., Легчилина Л.М. Текстильная промышленность, 1987. №12, с. 62-64.
7. Физико-химические основы отделочного производства текстильной промышленности /Беленький Л.И.– М.: Легпромбытиздат, 1979. –312 с.
8. Химическая технология текстильных материалов /Феликс В. – М.: Легкая индустрия, 1965. – 487 с.
9. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон /Мельников Б.Н., Захарова Т.Д. – М.: Легкая индустрия, 1975. – 208 с.
10. Придание свойств несминаемости хлопчатобумажным тканям в сухом и мокром состоянии /Широкова М.К., Виноградова Г.М, Зверевская К.И. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1976. №4, с. 77-81.
11. Износостойкость и формоустойчивость одежных тканей с малосминаемой и малоусадочной отделкой /Семак Б.Д. – М.: Легкая индустрия, 1979. – 152 с.
12. О свойствах тканей, обработанных смолами /Кокошинская В.М., Яковлева А.О. Текстильная промышленность, 1974. №9, с. 67-69
13. Отделка тканей из вискозных штапельных волокон /Шейко В.С., Шолош М.Л. Текстильная промышленность, 1976. №6, с. 83-84
14. Несминаемая и малоусадочная отделка тканей /Эфрос Р.Л., Куликова Г.И. Текстильная промышленность, 1976. №1, с. 68-70
15. Способ малоусадочной отделки шерстяных тканей. Патент №62-332688 Япония МКИ D 06 M 15/00, D 06 M 10/00 /Тавара Мицуру, Кодэру Ясуо, Осака фу
16. Обработка шерстяных материалов в низкотемпературной плазме /Афанасьев В.К., Александрова Т.М., Кудрявцева Т.Н., Серебренникова М.Н., Горберг Б.Л. Текстильная промышленность, 1992. №5, с. 26-27
17. Новые кремнийорганические соединения для водокислото-отталкивающей отделки тканей из смеси целлюлозных и полиэфирных волокон /Журавлева И.В., Калимова Т.А., Балашова Т.Д., Копылов В.М., Школьник О.В. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1994. №2, с. 51-53.
18. Износостойкость тканей с отделкой силиконами /Семак Б.Д.– М.: Легкая индустрия, 1977. – 192 с.
19. Применение кремнийорганических препаратов в текстильной промышленности /Нессонова Г.Д., Гриневич К.П. – М.: Легкая индустрия, 1972. – 52 с.
20. Кремнийорганические соединения в текстильной и легкой промышленности /Орлов Н.Ф. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 139 с.
21. Новая технология малосминаемой отделки текстильных материалов /Шубина Е.В., Никифоров А.Л., Мельников Б.Н. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 2003. №1, с. 72-76.
22. Способ малосминаемой отделки целлюлозосодержащих тканей. Пат. 2235156 Россия. МПК7 D 06 M 15/39. Никифоров А.Л., Шубина Е.В., Мельников Б.Н.
23. Использование энергии высоких частот в процессах малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей /Никифоров А.Л., Циркина О.Г., Грушина Г.Н., Кузнецова Т.Н. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1995. №1, с. 57-59.
24. Использование высокочастотного нагрева для интенсификации процессов малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей /Никифоров А.Л., Шубина Е.В., Мельников Б.Н. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 2001. №6, с. 41-43.
25. Взаимосвязь диэлектрических характеристик и качественных показателей текстильных материалов при малосминаемой отделке в поле токов высокой частоты / Шубина Е.В., Никифоров А.Л., Циркина О.Г. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 2003. №2, с. 55-57.
26. Магнитная активация в технологии заключительной отделки тканей на стадии подсушки /Кузнецова Т.Н., Грушина Г.Н., Демидов С.С. Совершенствование технологии и оборудования х/б производства. Ивановский госконцерн по разработке и производству продукции текстильной промышленности «ИВТЕКС». – М. 1991, с. 35-39.
27. Особенности процесса малосминаемой отделки хлопчатобумажных тканей в водно-органической паровой среде /Одинцова О.И., Козлова О.В., Смирнова О.К., Мельников Б.Н. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1992. №4, с. 49-51.
28. Изучение прочностных и адгезионных свойств плазмобработанных льняных материалов, подвергшихся малосминаемой отделке /Квач Н.М., Садова С.Ф. Деп. в ЦНИИТЭИлегпром 9.04.96, №3676 – лп96 – 13с.
29. Использование низкотемпературной плазмы для совершенствования малосминаемой отделки льняных материалов / Н.М., Садова С.Ф., Наумов Е.В, Кечекьян А.С., Королев В.А. Текстильная промышленность, 1995. №3, с. 24-27
30. Энциклопедия полимеров. Т 2, Т 3 /Кабанов В.А. и др. – М.: Советская энциклопедия, 1974.
31. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Т 1 /Лазарева Н.В., Левина Э.Н. – Л.: Химия, 1976.
32. Нормы и методики содержания формальдегида в текстильных изделиях/ Артемов А.В., Гаврилова М.Г., Севостьянова Ю.Я., Фролов С.В. http://www.textileclub.ru/viewarticle191-3.html
33. Отделка хлопчатобумажных тканей в присутствии нового катализатора НКК /Меликузиев Ш.М., Рузметова Х.К. Текстильная промышленность, 1991. №11-12, с. 47
34. Состав для малоусадочной и малосминаемой отделки целлюлозосодержащих текстильных материалов. Пат. 1838486 СССР, МКМ5 D 06 M 15/423, D 06 M 101/106. Похилько Л.А., Бизюк Л.Л., Тарасевич Н.В., Кузнецова А.И.
35. Способ малосминаемой и малоусадочной отделки целлюлозо-содержащих текстильных материалов. Пат. 2037593 Россия, МКМ5 D 06 M 15/423. Похилько Л.А., Кузнецова А.И.
36. Состав для отделки хлопчатобумажных тканей. Пат. 2028401 Россия, МКМ6 D 06 M 15/45. Дергачева Л.А., Альморо Клаудио Гранда, Смирнова Л.Н., Платонова Н.В., Ковальчук Т.И.
37. Оптимизация технологии малосминаемой отделки тканей при использовании композиций диметололэтиленмочевины с кремнийорганическими соединениями /Сарибекова Ю.Г., Слезко Г.Ф., Кулигина М.С. Разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий отделки текстильных материалов. Херсонский индустриальный институт. – М., 1992, с. 18-23
38. Исследование влияния катализаторов на малосминаемость тканей, обработанных диметилолэтиленмочевиной с добавками кремнийор-ганических соединений / Сарибекова Ю.Г., Слезко Г.Ф., Кулигина М.С. Разработка ресурсосберегающих и малоотходных технологий отделки текстильных материалов. Херсонский индустриальный институт. – М., 1992, с. 24-29
39. Малотоксичные препараты для заключительной отделки целлю-лозосодержащих тканей /Месник О.М., Полушина А.А., Кокшаров С.А., Морыганов А.П. Текстильная химия, 1993. №2, с. 26-30
40. Применение низкоформальдегидных отделочных препаратов в заключительной отделке вискозных штапельных тканей /Козлова О.В., Ярынина Т.В., Смирнова О.К. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1995. №6, с. 45-47.
41. Новое поколение препаратов для специальных отделок /Петрова О.В., Бондарева Е.Ю. ЛегПром Бизнес. Директор, 2004. №4-5, с.15
42. Безформальдегидная заключительная отделка сорочечных хлопчатобумажных тканей /Трифонов А.И., Виноградова Г.И., Мельников Б.Н. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1991. №2, с. 54-57.
43. Оптимизация безформальдегидного состава для заключительной отделки хлопчатобумажных сорочечных тканей /Трифонов А.И., Виноградова Г.И., Мартьянова Р.Ф., Мельников Б.Н. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1992. №2, с. 51-54.
44. Безформальдегидные аппреты на основе глиоксаля для заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон / Трифонов А.И., Виноградова Г.И., Мартьянова Р.Ф., Мельников Б.Н. Известия вузов. Химия и химическая технология, 1993.-36. №5, с. 125-128.
45. Применение глиоксаля в качестве безформальдегидного препарата для малосминаемой отделки целлюлозных текстильных материалов / Трифонов А.И., Виноградова Г.И., Мельников Б.Н. Оздоровление воздушной среды на предприятиях текстильной промышленности. Иваново, 1989, с. 88-92.
46. Малосминаемая безформальдегидная отделка тканей из целлюлозных волокон /Журавлева Н.В., Калимова Т.А., Балашова Т.Д., Школьник О.В., Копылов В.М. Известия вузов. Технология текстильной промышленности, 1997. №1, с. 58-60.