

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ СВЯЗУЮЩИХ ПИГМЕНТНЫХ ПЕЧАТНЫХ СОСТАВОВ

FEATURES OF THE APPLICATION OF POLYURETHANE IONOMERS AS BINDERS IN PIGMENT COMPOSITIONS FOR PRINTING

УДК 54+66.01+677.1/.5+661:547

**А.В. Мищенко^{1*}, Е.В. Мищенко¹, В.А. Ткач¹,
Д.С. Качук²**

¹ Херсонский национальный технический университет

² Николаевский национальный аграрный университет

<https://doi.org/10.24411/2079-7958-2018-13509>

**A. Mishchenko^{1*}, E. Mishchenko¹, V. Tkach¹,
D. Kachuk²**

¹ Kherson National Technical University

² Nikolaev National Agrarian University

РЕФЕРАТ

ПИГМЕНТ, ПЕЧАТЬ, СВЯЗУЮЩЕЕ ПОЛИУРЕТАН, ИОНОМЕР, ИОННАЯ ГРУППА, ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНКИ

В работе показаны особенности формирования полимерных пленок из водных дисперсий полиуретановых иономеров и возможность решения ряда технологических проблем пигментной печати за счет специфических свойств, приобретаемых полиуретанами при введении в их макромолекулы ионных групп. Особенностью исследуемых водных дисперсий является их лиофильность, обусловленная введением в полимерные цепи ионных групп в солевой форме. Вследствие лиофильности пленкообразование из этих дисперсий протекает через стадии формирования промежуточных обратимых гелей с флокуляционными контактами, которые легко разрушаются. В работе показано, что указанное свойство дисперсий полиуретановых иономеров обеспечивает печатным составам на их основе способность легко удаляться с рабочих участков печатного оборудования при его промывке, значительно удлиняет срок службы печатных шаблонов, исключает образование наливов полимера связующего и необходимость добавлять в печатные составы специальные вещества для этой цели, которые снижают при этом устойчивость окрасок.

Показано, что характер ионной группы поли-

ABSTRACT

PIGMENT, PRINTING, POLYURETHANE BINDER, IONOMER, ION GROUP, FILM FORMATION

The features of formation of polymer films from aqueous dispersions of polyurethane ionomers and the possibility of resolving a number of technological problems of pigment printing due to specific properties acquired by polyurethanes when ionic groups are introduced into their macromolecules are showed in the paper. A feature of the investigated aqueous dispersions is their lyophilicity, which is due to the introduction of ionic groups in salt form into the polymeric chains. Due to lyophilicity, film formation from these dispersions proceeds through the stages of formation of intermediate reversible gels with flocculation contacts, which easily break down. It is shown in the article that this property of dispersions of polyurethane ionomers provides to printing compositions on its' basis the ability to be easily removed from working areas of printing equipment when it is washed, significantly extends the service life of printing templates, eliminates the build-up of binder polymer, and the need to add special substances to print compositions for this goal, which reduce the stability of colors.

It is shown that the character of the ionic group of a polymer affects the rate of formation of films: it is higher for dispersions of carboxyl-containing polyurethane than for dispersions of a sulfo-containing

* E-mail: ximiecolgy@kntu.net.ua (A. Mishchenko)

мера оказывает влияние на скорость формирования пленок: из дисперсий карбоксилсодержащего полиуретана она выше, чем из дисперсий сульфосодержащего полимера, что особенно проявляется на второй стадии процесса формирования пленки, на которой происходит сжатие геля. На этой стадии скорость удаления воды из геля анионоактивного сульфосодержащего полимера в два раза ниже, чем из геля, сформированного из полиуретана, содержащего в солевой форме карбоксильную группу.

Формирование пленок из анионоактивных дисперсий полиуретанов через стадию образования промежуточного геля удлиняет срок хранения красок без изменений печатно-технических свойств.

polymer, which is especially evident in the second stage of the formation of a film on which the gel is compressed. At this stage, the rate of water removal from the gel of the anion-active sulfonated polymer is half as much as that of the gel formed from the polyurethane containing the carboxyl group in the salt form.

The formation of films of anionic dispersions of polyurethanes through the stage of intermediate gel formation extends the shelf life of paints without changes of the printing and technical properties.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наиболее эффективным способом колорирования текстильных материалов (ТМ) является печатание пигментами, на долю которого приходится более половины выпуска всех напечатанных тканей в мире [1].

Высокая доля объема потребления пигментов для узорчатого расцвечивания тканей обусловлена колористическими, технологическими, экономическими и экологическими преимуществами пигментной печати.

К числу технологических преимуществ пигментной печати следует отнести стопроцентную фиксацию пигмента на ткани, что позволяет исключить промывку напечатанной ткани, которая является обязательной технологической операцией при печатании другими классами красителей. Отсутствие промывки в технологической цепочке, обеспечивая экономию воды при пигментной печати, исключает последующую сушку тканей, сокращая расход пара и электроэнергии, обеспечивая снижение объема сточных вод и затрат на их очистку. Следствием технологических преимуществ пигментной печати является экономическая эффективность этого способа расцвечивания тканей, превосходящая по этому показателю все другие способы.

К числу преимуществ пигментной печати следует отнести возможность расцвечивания тканей и текстильных изделий любого сырьевого

состава, что особенно важно для колорирования изделий из смесей волокон, доля которых в производстве текстильных материалов непрерывно растет.

Следует также отметить, что по пигментной технологии возможно получение множества других эффектов печати: печать под «золото», «серебро», в которой используют металлические порошки, перламутровая печать, получение матовой бели, имитация вышивки и др. [2].

Наряду с отмеченными преимуществами пигментной печати ее развитию способствовали интенсивные научно-технические разработки зарубежных фирм и создание специальных пигментных композиций, обеспечивающих требуемое качество печати.

В обеспечении необходимых потребительских свойств текстильных материалов, расцвеченных пигментами, основную роль играют связующие – полимерные пленкообразователи, с помощью которых пигменты фиксируются на поверхности тканей и обеспечиваются высокие эксплуатационные характеристики окрасок.

Всему комплексу требований, предъявляемых к связующим, индивидуальные полимеры удовлетворяют редко, поэтому в качестве связующих синтезируют сополимеры, часто с введением реакционноспособных групп. Чаще всего такими пленкообразователями являются производные акриловой кислоты [3]. Наиболее

эффективное сочетание необходимых свойств имеют тройные сополимеры [4], один мономер при этом обеспечивает прочность окраски, другой – эластичность напечатанной ткани, третий – обеспечивает химическую активность, повышение адгезии пленки к текстильным материалам, а также устойчивость окраски к стирке.

Однако высокая реакционная способность полимера обуславливает недостатки связующих:

- нестабильность дисперсий и красок при длительном хранении;
- необходимость высокой температуры тепловой обработки ткани после печати – порядка 160 °С;
- налипание полимера связующего на рабочие участки печатных машин, при сокращении срока службы печатных шаблонов, усложнении процесса промывки оборудования после печати и снижении производительности оборудования (частое прерывание работы машин из-за необходимости удаления налипов полимера с рабочих участков машин).

Налипание связующего на рабочие участки машин и забивание ячеек сит шаблонов снижают введением в печатные составы добавок веществ, отличающихся гидрофильным характером: диэтиленгликоля, глицерина, полиэтиленгликоля и др. Однако, несмотря на очевидные успехи в области создания специальных пигментных композиций, следует отметить, что при введении дополнительных добавок в печатные композиции, улучшающих технологические показатели печатных красок, ряд проблем пигментной печати решен путем компромисса между печатно-технологическими свойствами красок и прочностными показателями окрасок: последние снижаются [5]. Сюда следует отнести добавки модификаторов грифа ткани, «замедлителей» скорости сушки для избежания быстрого высыхания красок, поверхностно-активных веществ.

В соответствии с изложенным интерес в качестве связующих представляет новый тип пленкообразующих полимеров на основе полиуретанов – полиуретановые иономеры, синтезируемые из форполимеров с использованием удлинителей цепи, в которые введены ионные группы, полученные без применения поверхностно-активных веществ. Это катион- и ани-

онивные полиуретаны с сильнополярными звеньями [6, 7]. В свойствах полиуретанов отмечают необычайное сочетание прочности с эластичностью, а именно тех свойств, которые предъявляются к связующим пигментных печатных составов.

Анализ свойств полиуретанов, в частности, полиуретановых иономеров, позволил прогнозировать возможность решения ряда общеизвестных проблем пигментной печати за счет специфических свойств этого класса полимеров и его новой группы – полиуретановых иономеров, которые приобретаются полимером при введение в макромолекулы ионных групп. Ионные группы сообщают полимеру лиофильный характер и способность удерживать воду, что позволяет исключить из составов специально вводимые гидротропные вещества.

Целью настоящей работы была оценка влияния ионных групп полимера на скорость формирования пленок, свойства пленок и степень налипания полимера на печатные шаблоны в сравнении с типовыми связующими.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Способность водных дисперсий полимеров, используемых в качестве связующих при пигментной печати, при высыхании образовывать пленку является наиболее важным свойством. Процесс образования пленок из дисперсий полиуретановых иономеров отличается от такового при формировании пленок из дисперсии неионного полимера. Это отличие обусловлено наличием ионной группы в макромолекуле полимера и, как показали дальнейшие исследования, определяет специфичное поведение печатных композиций: последние не высыхают на печатном оборудовании и легко смываются при промывке, а также не теряют технологических свойств при длительном хранении. Чтобы объяснить указанные особенности, отметим стадии процесса пленкообразования из водных дисперсий.

В наиболее общем представлении процесс пленкообразования рассматривают как трехстадийный. На первой стадии происходит центрирование дисперсии полимера, сопровождающееся гелеобразованием. Вторая стадия – сжатие геля. Стадия завершается практически полным удалением воды из пленки и спрово-

ждается деформацией полимерных частиц.

Схематично процессы, протекающие на 1 и 2 стадиях, представляются, как показано на рисунке 1.

Из приведенной схемы следует, что после полного удаления воды из пленки наступает последняя стадия пленкообразования, когда пленка приобретает характерную структуру и свойства и образуется монолитная пленка.

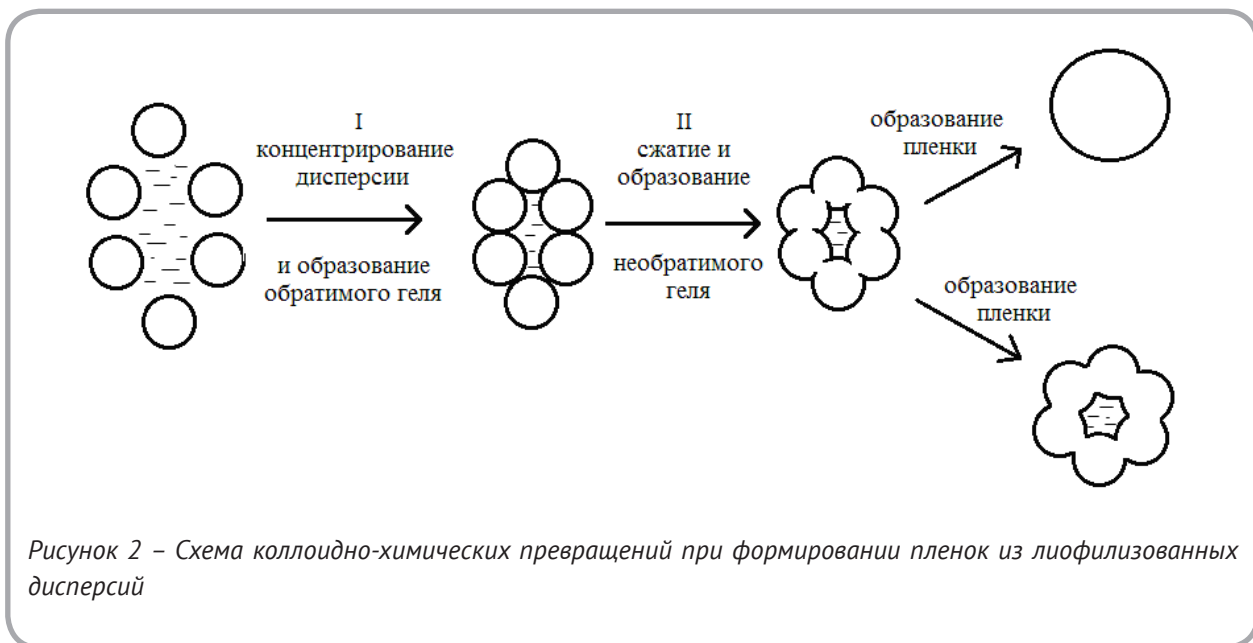
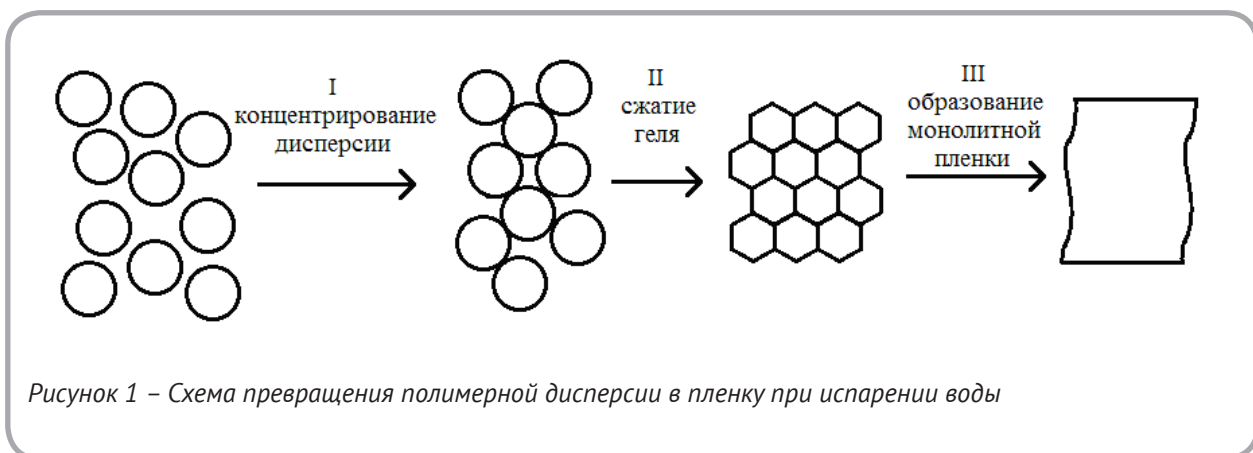
Особенностью исследуемых уретановых латексов является их лиофильность, обусловленная введением в полимерные молекулы сульфо- и карбоксильных групп, которые находятся в ионизированном состоянии.

В соответствии с этим, пленкообразование из полиуретановых иономеров может отличаться

от схемы, приведенной на рисунке 1. На первом этапе пленкообразования из лиофильных дисперсий образуется обратимый гель с флокуляционными контактами. При дальнейшем концентрировании образуется необратимый гель, как показано на рисунке 2.

Промежуточный гель с флокуляционными контактами является обратимым: он легко разрушается, причем частицы полимера редуспергируются и коллоидно-химические свойства дисперсии восстанавливаются.

Образование пленок через промежуточный гель и способность геля к редуспергированию – важнейшее свойство полиуретановых иономеров, благодаря которому можно в значительной мере улучшить технологические свойства пиг-



ментных печатных красок на их основе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения экспериментальной части работы использовали три полиуретановых иономера в форме водных дисперсий [6, 7].

В дисперсии № 1 полимер представляет собой сульфосодержащий полиэфируретан, синтезированный на основе полиоксипропиленгликоля с молярной массой 1000, смеси 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов (ТДИ) и производного гидразина, использованного в качестве удлинителя цепи (ТУ-88-95-014-89).

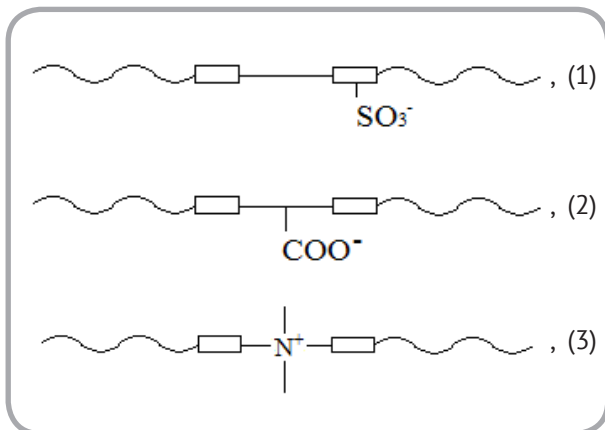
В данном полимере сульфогруппа в нейтрализованном триэтиламинном виде находится в основной цепи полимера, а именно, в ароматическом кольце толуилендиизоцианата.

В дисперсии № 2 полимер является карбоксилсодержащим, причем карбоксильная группа находится в удлинителе цепи в солевой форме, то есть дисперсия № 2, также как и дисперсия № 1, является анионоактивной.

Полимер дисперсии № 2 – продукт синтеза 4,4'-дифенилметандиизоцианата и полиоксипропиленгликоля, взятых в соотношении 2:1 и удлинителя цепи. Карбоксильные группы, нейтрализованные третичным амином, находятся в удлинителе цепи.

Третьим образцом являлась дисперсия с катионоактивным полиуретаном – Латур 1052-3Ф (ТУ-6-05-2027-86), на основе полиоксипропиленгликоля, 4,4'-дифенилметандиизоцианата и удлинителя цепи, содержащего третичные атомы азота в солевой форме.

Условно строение полимеров и их ионный характер можно показать следующими схемами:



где \sim – гибкий фрагмент макромолекулы, \square – жесткий фрагмент (диизоцианат), --- – удлинитель цепи.

Полимерные дисперсии синтезированы опытными производствами: ИХ ВМС НАН Украины (1) и «Полимерсинтез» (Россия) (2, 3) в соответствии с разработанными указанными научными учреждениями регламентами синтеза [6, 7].

Основные показатели синтезированных дисперсий находились в интервале значений типовых уретановых латексов.

В работе определялись:

- скорость формирования пленок (скорость удаления воды в процессе пленкообразования) на специально собранной установке, включающей в себя аналитические весы, сушильный шкаф и осуществляющей автоматическое изменение содержания влаги;

- степень забивания сит печатных шаблонов оценивалась по коэффициенту забивания шаблонов (КЗШ). Для определения значения КЗШ использовали специальное устройство, обеспечивающее измерение величины фототока при прохождении луча света через сито шаблона. Расчет показателя проводили по формуле

$$K_{ЗШ} = \left(1 - \frac{I}{I_0}\right) \cdot 100\% , \quad (4)$$

где I – величина фототока, измеренного при прохождении луча света через сито шаблона после нескольких печатных циклов, mA ; I_0 – величина фототока, измеренного при прохождении луча света через сито шаблона перед печатанием, mA ;

- интенсивность окраски определялась в соответствии с функцией Гуревича-Кубелки-Мунка K/S по соотношению

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} , \quad (5)$$

где R – коэффициент отражения образца, %.

Измерение R осуществляется на спектрофотометре Datacolor-3880 (Швейцария).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для текстильной печати, сопровождающейся сушкой напечатанной ткани при повышенной температуре, важной характеристикой пленкообразования из дисперсии связующего является скорость удаления влаги при температуре тепловой обработки ткани, поскольку от этого показателя зависит скорость сушки ткани после печати и рабочая скорость печатной машины.

Для оценки скорости пленкообразования изучали кинетику испарения влаги в процессе получения свободных пленок из водных дисперсий различных типов.

На рисунке 3 представлены кривые, характеризующие кинетику испарения влаги при образовании пленок из дисперсий 1, 2 и 3 при температуре 80 °С, для построения которых определяли содержание воды W в образце дисперсии в зависимости от времени тепловой обработки.

Кинетические кривые испарения влаги при пленкообразовании на первой стадии процесса, когда в результате испарения воды возрастает концентрация дисперсной фазы в дисперсии,

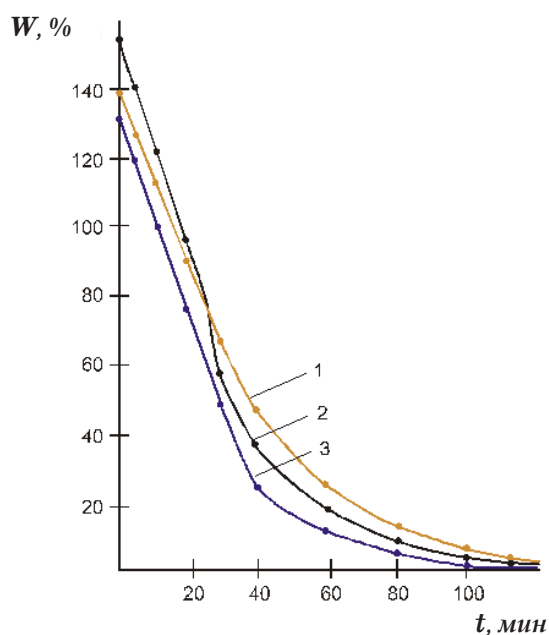


Рисунок 3 – Кинетические кривые испарения влаги при пленкообразовании из водных дисперсий: 1, 2, 3 – соответственно полиуретановые дисперсии 1, 2 и 3

имеют одинаковый характер. На второй стадии сушки, которая следует за концентрированием дисперсии, сближением глобул и гелеобразованием, влагосодержание пленок значительно отличается: через 40 минут после начала испарения влагосодержание пленки из дисперсии 3 составляет примерно 22 %, в то время как для пленки из дисперсии 1 значение W превышает 45 %.

На рисунке 4 приведены зависимости скорости испарения влаги из дисперсий 1, 2 и 3 от влагосодержания.

Скорость испарения влаги оценивали величиной V

$$V = \frac{\Delta W}{\Delta t F}, \quad (6)$$

где ΔW – изменение влагосодержания, %; Δt – отрезок времени, мин; F – поверхность испарения, $см^2$.

Указанные величины получали методом графического дифференцирования кривых кинетики пленкообразования с учетом поверхности испарения F , приведенных на рисунке 3.

Каждая из зависимостей, представленных на рисунке 4, имеет два участка, которые характеризуют скорость двух различных стадий процесса пленкообразования: участок 1 – концентрирование дисперсии и гелеобразование до соприкосновения частиц полимера друг с другом и участок 2 – удаление влаги из геля.

На первой стадии скорости испарения влаги из разных дисперсий имеют более близкие значения, чем на второй стадии: удаляется свободная вода, и скорость испарения в меньшей степени зависит от природы ионной группы полимера. Природа ионного центра оказывает влияние на скорость второй стадии пленкообразования и на концентрацию, при которой отмечается астабилизация дисперсии.

Процесс концентрирования дисперсии 1 протекает до содержания дисперсной фазы 64 %, дисперсии 2 – 55 %, дисперсии 3 – 50 %.

По достижении указанных концентраций имеет место астабилизация дисперсий, сопровождающаяся потерей подвижности полимерных частиц и гелеобразованием.

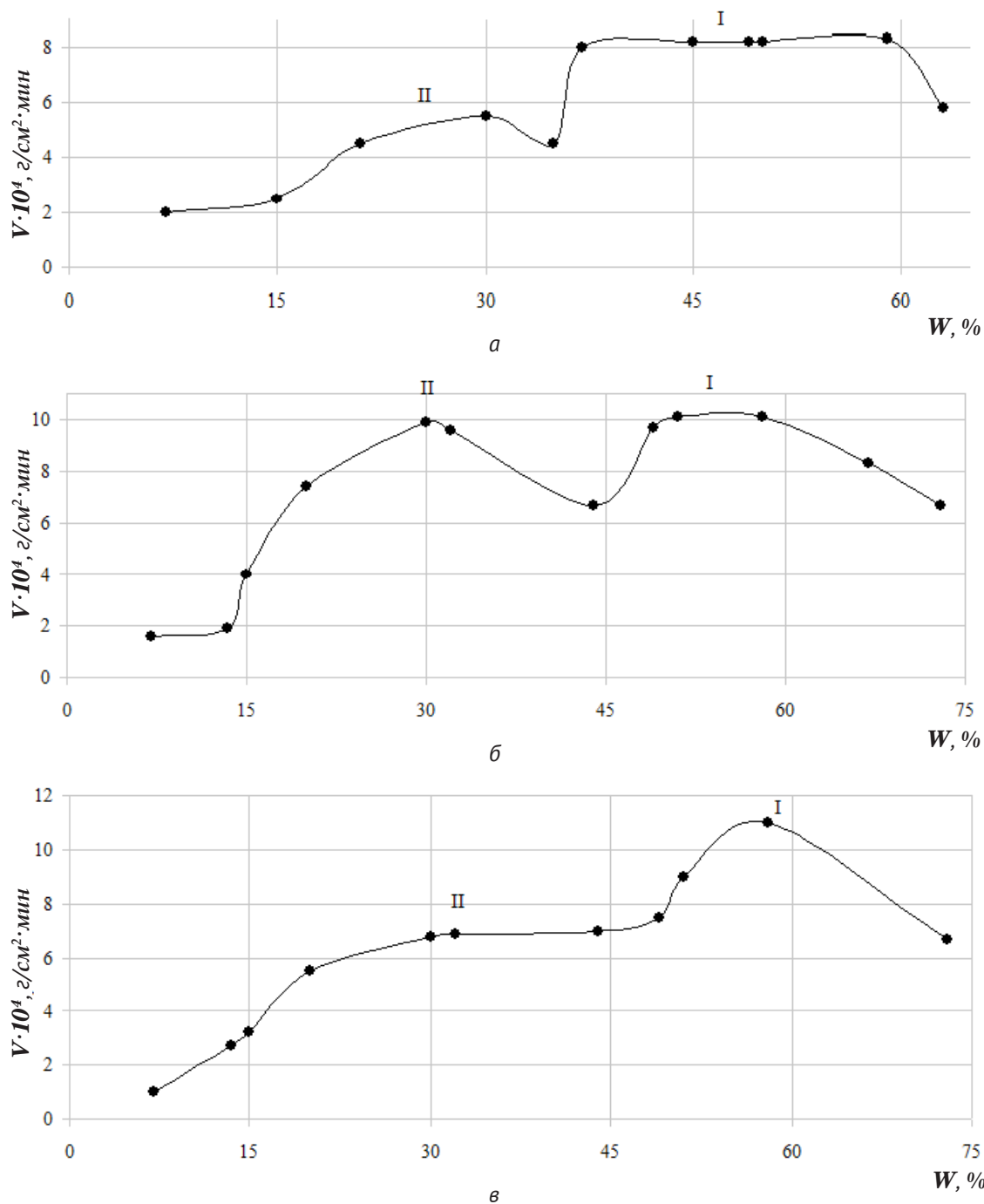


Рисунок 4 – Зависимость скорости испарения влаги из полиуретановых дисперсий от влагосодержания: а, б, в – дисперсии полимеров соответственно с ионными центрами $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ и $-\text{N}^+-$

Удаление влаги на второй стадии пленкообразования из полиуретановых дисперсий протекает с более низкой скоростью, причем скорость испарения воды из дисперсии 1 в два раза ниже, чем из пленки, образуемой дисперсией 2.

Очевидно, что снижение скорости удаления влаги при пленкообразовании связано с ее испарением на второй стадии не со свободной поверхности, а из капилляров, образуемых между частицами дисперсной фазы, пришедших в со-

прикосновение друг с другом. Удаление влаги из геля сопровождается деформацией частиц полимера, степень которой зависит от жесткости полимера. Жесткость полимера препятствует коалесценции полимерных частиц, вследствие чего затрудняется пленкообразование.

Очевидно также, что скорость испарения влаги из геля, образуемого частицами более жесткого полимера дисперсии 1 на второй стадии пленкообразования, должна быть ниже, чем скорость удаления воды из геля, сформированного из дисперсии 2, полимер которой характеризуется большей эластичностью.

Действительно, из рисунка 4 следует, что скорость удаления влаги из промежуточного геля дисперсии 2 намного превышает скорость испарения воды из геля дисперсии 1.

Затруднения при удалении влаги в процессе формирования пленок из дисперсии 1 могут быть также связаны со способностью ионизированной сульфогруппы взаимодействовать с водой за счет иондипольной связи. Очевидно, что эта связь более прочная по сравнению со связью, образуемой между водой и ионом, образуемым карбоксильной группой. Наибольшая скорость удаления воды на первой стадии формирования

пленки наблюдается для катионактивного полиуретана.

Свойство дисперсий полиуретановых иономеров формировать пленки через стадии образования промежуточных гелей, фиксируемое рисунком 4 как стадия II, обеспечивает легкое удаление печатных составов при промывке печатного оборудования и исключает налипание печатных составов на рабочие участки печатных машин.

На рисунке 5 приведены зависимости степени забивания сита шаблонов печатными красками, приготовленными на основе сульфированных полиуретанов в сравнении с водными дисперсиями других полимеров и оцененные коэффициентом забивания шаблона (КЗШ).

При построении указанной зависимости использовали две дисперсии сульфосодержащего полиуретана, которые отличались разной степенью сульфирования: 1 и 3 мас. % (соответственно кривые 3 и 4 на рисунке 5).

Полученные данные свидетельствуют о том, что полиуретановые иомеры в меньшей степени забивают шаблоны при печати по сравнению с другими типами связующих, в качестве которых использовали типовые связующие:

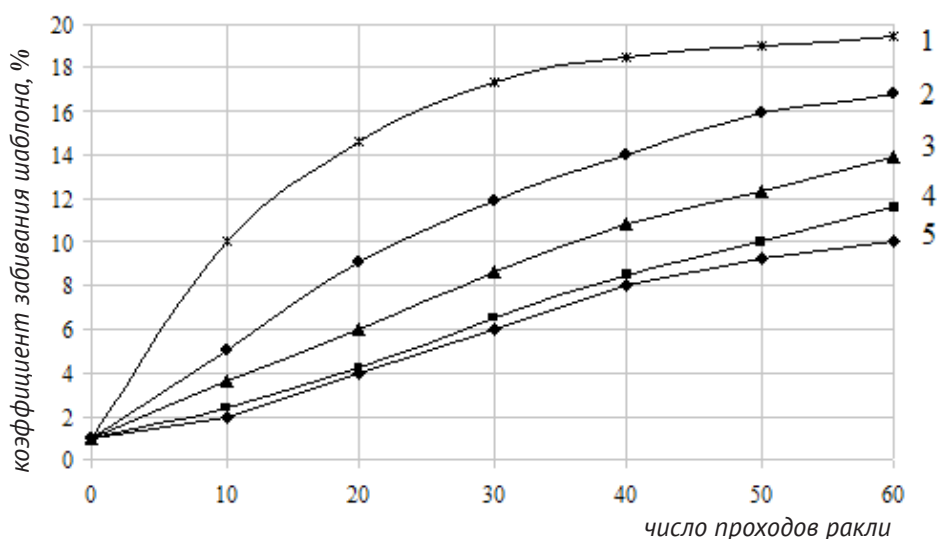


Рисунок 5 – Степень забивания сита шаблона печатными красками, приготовленными на основе различных связующих: 1 – поливинилацетатная эмульсия; 2 – бутадиеннитрильный карбоксилатный латекс; 3, 4 – дисперсия № 1, степень сульфирования при синтезе полимера 1 и 3 мас. %; 5 – дисперсия № 2

поливинилацетатную эмульсию и латекс БНК – 40/4.

При этом отмечено, что количество ионных групп в полимере влияет на показатель степени забивания сит шаблонов. Полиуретан со степенью сульфирования 3 мас. % имеет лучший показатель КЗШ. Этот полимер совместно с карбоксилатсодержащим полиуретаном обеспечивает наименьшую степень забивания шаблонов.

Способность ионизированной сульфогруппы взаимодействовать с водой за счет электростатической ион-дипольной связи исключает быстрое высыхание печатных красок на шаблоне и ракле. Срок хранения печатных составов на основе полиуретановых иономеров как сульфосодержащих, так и карбоксилсодержащих намного превышает срок хранения печатных красок на основе акриловых связующих. Исследования показали, что готовые печатные композиции на основе полиуретановых иономеров сохраняют свои печатно-технические свойства (реологические свойства, вязкость, качество печати) в течении года (таблица 1) и более года.

Данные таблицы показывают стабильные результаты печатания составами на основе анионоактивного карбоксилсодержащего полиуретана и полиуретана с катионоактивным центром в цепях макромолекул. Полученные данные свидетельствуют о возможности выпуска готовых пигментных печатных композиций на основе полиуретановых иономеров с более длительным сроком хранения по сравнению с акриловыми. Однако следует отметить, что данные для

таблицы 1 получены при печатании красками, состав которых загущали полиуретановым гелем, обладающим свойствами текстильно-вспомогательного вещества комплексного действия, в том числе свойствами поверхностно-активного вещества и защитного коллоида [8, 9], что способствовало длительной сохранности печатных составов и их печатно-технических свойств.

Таким образом, ионные группы полиуретановых иономеров придают печатным краскам ряд требуемых свойств, которые обычно достигаются введением специальных компонентов: исключают быстрое высыхание красок и облегчают удаление последних с рабочих участков печатных машин.

При внедрении печатных составов на основе полиуретановых иономеров в отделочное производство производителями было отмечено, что шаблоны, легко отмываясь, в меньшей степени намокают и не растягиваются, и что расход печатной краски на единицу печатной продукции меньше примерно на 10÷15 %, чем при печатании ходовыми пигментными составами на основе акриловых сополимеров.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность решения ряда общеизвестных проблем пигментной печати за счет применения в качестве связующих в пигментных составах полиуретановых иономеров и учета в технологии свойств полимеров, приобретаемых ими при введении ионных групп.

2. Введение ионных групп в макромолекулы полиуретана и формирование пленок из водных

Таблица 1 – Влияние времени хранения печатных композиций на основе дисперсий полиуретановых иономеров на качество печатания

Дисперсия	Тип ионного центра полимера дисперсии	Интенсивность окраски, K/S после хранения композиции		Устойчивость окраски после хранения композиции, баллы					
		1 мес.	12 мес.	стирка, 100 °C			трение		
				7 дней	6 мес.	12 мес.	7 дней	6 мес.	12 мес.
1	– SO ₃ ⁻	5,6	5,0	3/3/4	2/3/4	2/3/3	4	3	3
2	– COO ⁻	5,8	5,8	4/5/5	4/5/5	4/5/5	4-5	4-5	4-5
3	– N ⁺	6,2	6,2	4/5/5	4/5/5	4/5/5	4-5	4-5	4-5

дисперсий иономеров через стадии промежуточных обратимых гелей, способных к редиспергированию, обеспечивает печатному составу на основе полиуретанового иономера способность разрушаться и легко удаляться с печатных машин, ракли, шаблонов и исключает образование налипов полимера связующего на рабочих участках печатного оборудования.

3. Печатные составы на основе полиуретановых иономеров в отличие от других типов связующих, в том числе и наиболее используемых акриловых сополимеров, не требуют введения специальных гидротропных веществ, выполняющих роль «замедлителей» процессов пленкооб-

разования, облегчающих удаление печатных составов с печатного оборудования и снижающих скорость высыхания красок.

4. Характер ионной группы в цепи полимера оказывает влияние на скорость формирования пленок из водных дисперсий. Из сульфосодержащих полиуретанов пленки формируются с меньшей скоростью, чем из карбоксилсодержащих, что связано очевидно с большей активностью сульфогруппы.

5. Наличие ионных групп в полимере связующего обеспечивает длительное хранение печатных составов без изменения печатно-технических свойств красок и качества печатания.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алешина, А. А., Козлова, О. В., Мельников, Б. Н. (2007), Современное состояние и перспективы развития пигментной печати, *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 2007, Т. 50, № 6, С. 3–8.
2. Петрова, О. В. (2002), Новые направления в пигментной печати – модные эффекты, *Текстильная химия*, 2002, № 1 (20), С. 29–35.
3. Міщенко, Г. В., Качук, Д. С., Назарова, В. В. (2012), Дослідження можливості зниження енерговитрат при друкуванні пігментними складами на основі акрилових кополімерів, *Вісник Хмельницького національного університету*, 2012, № 4, С. 178–182.
4. Попович, Т. А. (2006), Підвищення ефективності пігментної технології при друкуванні текстильних матеріалів. Автореф. дис...канд. техн. наук. Херсонський національний технічний університет.
5. Мищенко, А. В. (1997), Использование полиуретановых иономеров в пигментных печатных составах: преимущества и проблемы, *Текстильная химия*, 1997, № 2, С. 75–80.

REFERENCES

1. Aleshina, A. A., Kozlova, O. V., Melnikov, B. N. (2007), Current state and prospects of development of pigment printing [Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya pigmentnoy pechati], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya – News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*, 2008, Vol. 50, № 6, pp. 3–8.
2. Petrova, O. V. (2002), New directions in pigment printing – fashion effects [Novye napravleniya v pigmentnoy pechati – modnye efekty], *Tekstilnaya khimiya – Textile Chemistry*, 2002, № 1 (20), pp. 29–35.
3. Mischenko, H. V., Kachuk, D. S., Nazarova, V. V. (2012), Investigation of the possibility of reducing energy consumption when printing with acrylic copolymer pigment compositions [Doslidzhennia mozhlyvosti znyzhennia enerho-vytrat pry drukuvanni pihmentnymy skladamy na osnovi akrylovykh kopolimeriv], *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu – Herald of Khmelnytskyi national university*, 2012, № 4, pp. 178–182.
4. Popovych, T. (2006), Pidvyschennia efektyvnosti pihmentnoi tekhnolohii pry drukuvanni tekstyl-

6. Сухорукова, С. А., Левченко, Н. И., Греков, А. П. (1984), Синтез и исследование анионактивных полиуретанов, *Высокомолекулярные соединения*, 1984, Т. 26, № 5, С. 932–938.
7. Непышневский, В. М. Самигуллин, Ф. Х. Способ получения полиуретановой дисперсии. А.с. 1286604 СССР, МКИ³ С 08 L 1/08.
8. Міщенко, Г. В., Назарова, В. В., Качук, Д. С. (2013), Гелі на основі поліуретанів як загусники пігментних друкових складів, *Матеріали XIII Української конференції з високомолекулярних сполук ВМС-2013*, Київ, 2013, С. 492–494.
9. Мищенко, А. В., Венгер, Е. А., Расторгуева, М. И. (2017), Улучшение псевдопластических свойств загусток на основе растворов блоксополиуретана, *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*, 2017, № 1 (106), С.103–113.
5. Mischenko, H. V. (1997), Application of polyurethane ionomers in systems for pigment printing: virtues and problems [Ispolzovanie poliuretanovykh ionomerov v pigmentnykh pechatnykh sostavakh: preimushchestva i problema], *Tekstilnaya khimiya – Textile Chemistry*, 1997, № 2, pp. 75–80.
6. Sukhorukova, S. A., Levchenko, N. I., Grekov, A. P. (1984), Synthesis and investigation of anionic polyurethanes [Sintez i issledovanie anionaktivnykh poliuretanov], *Vysokomolekulyarnye soedineniya – Polymer Science*, 1984, Vol. 26, № 5, pp. 932–938.
7. Nepyshnevsky, V., Samigullin, F. Spособ polucheniya poliuretanovoy dispersii [Method for the preparation of polyurethane dispersion], 1286604 USSR, MKI3 C 08 L 1/08.
8. Mischenko, H. V., Nazarova, V. V., Kachuk, D. S. (2013), Gels on the basis of polyurethanes as thickeners of pigmented printing compositions [Heli na osnovi poliuretaniv yak zahusnyky pihmentnykh drukovykh skladiv], *Materials of the XIII Ukrainian Conference on Macromolecules*, 2013, Kyiv, 2013, pp. 492–494.
9. Mischenko H. V., Venger E. A., Rastorgueva, M. J. (2017), Improving of pseudoplastic properties of thickeners based on blockcopolyurethane solutions [Uluchshenie psevdoplasticheskikh svojstv zagustok na osnove rastvorov blokso-poliuretana], *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu – Bulletin of the Kyiv National University of Technologies and Design*, 2017, № 1 (106), pp. 103–113.

Статья поступила в редакцию 30. 08. 2018 г.