

УДК 677+577.4

Природные красители и вспомогательные вещества в химико-текстильных технологиях — реальный путь повышения экологической чистоты и эффективности производства текстильных материалов

Ю. А. Калинин, И. Ю. Вашурина

ЮРИЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ КАЛИННИКОВ — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией Института химии растворов РАН. Область научных интересов: разработка теоретических основ создания и применения текстильных красителей и текстильных вспомогательных веществ из экологически чистого природного сырья.

ИРИНА ЮРЬЕВНА ВАШУРИНА — кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института химии растворов РАН. Область научных интересов: теоретические основы усовершенствования химико-текстильных технологий, разработка новых красителей и препаратов из экологически чистого природного сырья.

153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1, Институт химии растворов РАН, тел./факс (0932)37-85-07, E-mail ivv@ihnr.polytech.ivanovo.su

Экологические аспекты производства текстильных материалов

Идея нового научно-технического направления, представленного в настоящей статье, возникла и сформировалась при ознакомлении авторов с существующими технологиями очистки и утилизации сточных вод на предприятиях текстильной промышленности и в первую очередь в отделочном производстве. При этом оказалось, что большинство из обследованных предприятий не имеют функционирующих очистных сооружений, в связи с чем совершенно по-новому стали восприниматься статистические данные по расходованию воды на технологические нужды в производстве наиболее популярных видов тканей (табл. 1) [1].

Нетрудно представить, какое огромное количество воды, загрязненной самыми разнообразными опасными химическими веществами, практически без очистки попадает в природные водоемы в результате деятельности текстильных предприятий.

Наиболее острой экологической проблемой в тек-

стильной промышленности является выброс в окружающую среду жидких отходов отделочного производства, поскольку именно в них аккумулируются самые вредные неиспользованные вещества. В свете сказанного уже не кажутся неожиданными результаты всестороннего анализа за последние пять лет техногенного влияния различных отраслей экономики на гидросферу Верхневолжского региона [2]. По совокупности показателей наибольшую опасность для природных вод региона представляют сточные воды жилищно-коммунального хозяйства, затем — отходы топливно-энергетического комплекса и текстильной промышленности. В конце этого списка находятся такие общепризнанные «эковандалы», как металлургия, химия и нефтехимия, машиностроение и металлообработка. Таким образом, с экологической точки зрения текстильная промышленность безусловно требует самого пристального внимания.

Кроме наших личных впечатлений о состоянии экологической обстановки в Верхневолжском регионе и необходимости скорейшего решения экологических

Таблица 1

Удельный расход воды при производстве некоторых тканей

| Тип ткани | Вид отделки ткани | Суммарное количество операций | Удельное потребление воды, л/кг |
|-------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Бельевая | Отбеленная | 16 | 88 |
| Поплин | Отбеленная и мерсеризованная | 18 | 106 |
| Одежная | Окрашенная и мерсеризованная | 18 | 108 |
| “Шотландка” | Отбеленная | 12 | 77 |

проблем свидетельствует также все возрастающее число публикаций на эту тему как зарубежных, так и отечественных. На основании анализа последних данных [3—7] можно сформулировать следующие принципиальные пути снижения экологической нагрузки на окружающую среду со стороны текстильных предприятий:

- ревизия существующих технологических режимов и рецептур с целью их экологизации (минимизация и оптимизация расходов сырья, энергии, воды, красителей и текстильных вспомогательных веществ);

- создание принципиально новых экологически безопасных технологий;

- очистка и утилизация технологических стоков и воздушных выбросов.

В цитируемых литературных источниках конкретные примеры наиболее действенных технических решений, касающихся экологии текстильной промышленности, можно отнести лишь к первому направлению, что, на наш взгляд, не случайно и симптоматично. Действительно, только первые два направления непосредственно связаны с деятельностью технологов-текстильщиков, т.е. предполагают достижение экологических эффектов путем воздействия на технологические процессы. Вместе с тем, второе направление носит настолько общий и декларативный характер, что, признавая его справедливость в целом, развивать его сейчас вряд ли возможно, так как нет никаких оснований ожидать, что в текстильной отрасли в ближайшие годы произойдет коренной пересмотр сформировавшихся фундаментальных теоретических и технологических устоев. Для этого потребовались бы революционные преобразования сразу в нескольких областях – в производствах волокон, красителей, текстильных вспомогательных веществ.

Третий путь экологизации текстильной промышленности ориентирован на решение сугубо локальных специфических проблем и связан с целевыми химико-текстильными технологиями лишь тем, что имеет дело с производственными отходами с той или иной степенью загрязненности.

Из изложенного вытекает, что на ближайший период изыскания технологов-текстильщиков путей снижения экологического ущерба, наносимого текстильной промышленностью, должны проводиться предпочтительно в рамках методологии первого из рассмотренных направлений (т.е. экологизация рецептур и технологических режимов). Оптимальным вариантом, очевидно, следует признать такой, который позволит наряду с экологическими проблемами одновременно решать и некоторые технические задачи. В этом случае появляется реальная возможность внедрения новых разработок с получением значимых результатов, поскольку затраты на экологию будут окупаться достигаемыми техническими эффектами.

Новый подход к решению технологических и экологических проблем в производстве текстильных материалов

Приведенный выше анализ современной ситуации выполнен с целью определения места и актуальности

нового научно-технического направления, которое авторы начали развивать в последние годы. В свете изложенных выше проблем его можно сформулировать следующим образом: разработка теоретических основ создания и применения экологически чистых красителей и полифункциональных текстильных вспомогательных веществ из торфа как экологически безопасного, доступного и дешевого природного сырья.

Очевидно, что предложенное направление полностью соответствует оптимальному варианту решения экологических проблем химико-текстильных технологий и по сути означает начало использования натуральных препаратов и красителей нового класса, безопасных как для человека, так и для окружающей среды.

Если предложение получать из природного сырья разнообразные текстильные вспомогательные вещества и препараты (не материалы!) можно считать принципиально новым, то производство природных красителей известно давно. Умение производить и применять природные красители для окрашивания тканей является столь же древним, сколь и умение производить сами ткани. В настоящее время наблюдается возрождение и стойкое нарастание интереса к природным красителям. Естественно, новая волна интереса формируется уже на более высоком уровне развития химии и технологии синтеза природных органических соединений.

Главный аргумент в пользу возврата к природным красителям — это их *a priori* безопасность как соединений, синтезированных самой природой. Здесь работает аксиома: если соединение имеет природное происхождение и при этом не является ядом (последнее легко проверить), значит, оно, как минимум, не является антагонистом по отношению к человеческому организму. Применительно к красителям это качество особенно актуально, поскольку они — единственные из всех препаратов, задействованных в технологиях производства текстильных материалов, которые намеренно фиксируются в волокне в значительном количестве на весь срок эксплуатации изделий. При этом естественно стремление иметь в качестве красителя безопасное (лучше — лечебное) природное соединение, а не продукт промышленного органического синтеза, в котором к тому же могут содержаться побочные продукты. Возможность благотворного влияния на организм человека тканей, окрашенных природными красителями, рассматривается авторами работы [8] как неоценимое преимущество природных красителей перед синтетическими и ставится во главу всей концепции использования природных красителей.

Природные красители: классификация и сырьевые источники

Прежде чем приступить к изложению результатов наших исследований, остановимся на рассмотрении современной ситуации в области производства и применения природных красителей, предназначенных для крашения текстильных материалов. Попытаемся продемонстрировать, каким образом препараты из природного сырья могут «вживляться» в традиционные текстильные технологии.

Природные красители — это окрашенные соединения, которые могут быть произведены либо посредством переработки природного сырья (растений или жи-

вотных организмов), либо посредством микробиологических процессов с использованием бактериальных и клеточных культур или грибов. По типу хромофорных систем красящие вещества могут быть разделены на следующие группы [9]: 1) полиены (такие, как каротиноиды), 2) диарилметаны (такие, как куркуминбензохиноиды), 3) нафтохиноиды, 4) антрахиноиды, 5) флавоноиды, 6) производные дигидропирана, 7) антоцианидины, 8) индигоиды. Наиболее важной группой природных красителей являются производные антрахинона, содержащиеся в корнях некоторых растений, в тканях и секретах насекомых и млекопитающих. Отметим, что в работе [9] приведены примеры красителей каждой группы с указанием их природных источников, а также получаемых оттенков окрасок на различных типах волокон.

По технической классификации, в основу которой положены традиционные технологические признаки крашения текстильных материалов [10], существуют природные красители следующих классов: прямые, кислотные, основные, протравные и кубовые.

Приведенная классификация была исчерпывающей до 2000 г., пока не были опубликованы результаты исследований, выполненных в Технологическом институте Нью-Дели (Индия) [11]. Было установлено, что красителями, выделенными из грецкого ореха, хны и ревеня, можно эффективно окрашивать полиэфирное и нейлоновое волокна в желтый, оранжевый, темно-коричневый, черный и розовый цвета. Крашение проводили по технологии крашения дисперсными красителями. Таким образом, на основании новых данных в дополнение к известным классам природных красителей следует ввести еще один класс — природные дисперсные красители.

Значимость полученного индийскими учеными результата весьма существенна. На наш взгляд, открытие натуральных дисперсных красителей, способных по типу дисперсных синтетических красителей окрашивать синтетические волокна, особенно полиэфирные, следует рассматривать как веховый этап в развитии практики применения красителей из природного сырья для окрашивания текстильных изделий. Дело в том, что именно неспособность природных красителей окрашивать синтетические волокна, особенно полиэфирные, всегда считалась фактором, существенно снижающим практическую привлекательность природных красящих соединений и ограничивающим возможности их использования.

С целью сопоставления синтетических и природных красителей рассмотрим источники сырья для производства последних, а также некоторые способы их переработки.

Основным источником сырья для производства природных красителей в настоящее время являются растения. У некоторых растений перерабатывают только отдельные их части — плоды, листья, цветы, кору или корни, другие же растения используют целиком. Объем исследований по расширению ассортимента растений, которые могут представлять ценность в качестве сырья для производства природных красителей, неуклонно растет. Наиболее активно и плодотворно в этом направлении работают ученые Азии. В последние годы стали появляться такие публикации и отечественных исследователей [12, 13], а также специалистов из стран бывшего СССР [14].

В качестве источников сырья для получения красителей только среди овощей используется более 500 их видов [15]. Предпринимаются попытки выделить красящие вещества из все больших разновидностей растений, прежде всего сельскохозяйственных культур, — видимо, в расчете на промышленный масштаб их выращивания. Примером могут быть различные сорта китайского чая, экстрактами которого окрашивают шерсть. Как потенциальные источники сырья для красителей были исследованы экстракты сахарной свеклы, черники, петрушки [16]. Известны безуспешные эксперименты в этом направлении и с дикорастущими растениями, например с лишайниками [17]. Есть публикации, посвященные изучению возможности использования для крашения текстильных материалов древесных пород нашей климатической зоны. Так, в работе [18] приведены результаты крашения шерсти и нейлона экстрактами коры дуба или еловых шишек. Особо выделим монографию профессиональных английских ботаников Джона и Маргарэт Кеннон [19], в которой приведены сведения о 48 растениях со всего мира, используемых с целью получения красителей для природных волокон, в основном шерсти и шелка. Подробно описаны разнообразные технологии приготовления и применения красильных составов. Варьируя способы получения и применения красителя (а также тип протравливающего реагента), можно с использованием одного и того же растения получать на шерсти до тринадцати оттенков окрасок. Так, резеда дает семь различных окрасок — от лимонно-желтой (травление с оловом) до интенсивно черной (железо-хромовое травление). Экстракты кампезового дерева (водный либо спиртовой) в совокупности с солями Al, Fe, Sn, Cr или их смесями в качестве протравителей окрашивают шерстяное волокно в тринадцать цветов, начиная с оранжево-желтого через все оттенки красного до фиолетово-пурпурного.

Мы ограничились здесь упоминанием лишь небольшого числа литературных источников. Отметим, что в круг исследователей, работающих в рассматриваемом направлении, вовлечены разные специалисты, зачастую это далеко не текстильщики, поэтому опубликованные результаты в плане оценки значимости достигнутых технических эффектов следует принимать критично.

Растительное сырье для производства природных красителей — самый распространенный объект изучения — в настоящее время наиболее широко применяется и в промышленной сфере. Вместе с тем, известны и другие природные поставщики сырья для производства красителей, а именно, отдельные виды насекомых и млекопитающих [9, 15]. Известны также природные красители минерального происхождения [15].

Интерес представляет краситель, получаемый из природного лака [20]. Лак — это защитный секрет определенного вида мелких насекомых, который в виде пасты собирают с поверхности растений. Высушенная паста содержит до 1 % красителя. По мнению авторов статьи [20], ежегодно можно собирать до 20 000 тонн лака, что соответствует 100—200 тоннам красителя. За счет использования различных протрав (традиционного приема при использовании природных красителей) на шерсти или шелке можно получать окраски широкой цветовой гаммы: от желтовато-розовой, через красную, фиолетовую и серую вплоть до черной. Безусловно, выработка этого красителя требует кропотливого ручно-

го труда, но и производство его не наносит никакого ущерба природе. Индийская компания «Eco-Fab» освоила его промышленный выпуск [21].

Среди природных красителей особое место занимают красители, получаемые микробиологическим способом. Для изготовления этих красителей используют разнообразные бактериальные и клеточные культуры, ассортимент которых неуклонно расширяется. С точки зрения наращивания сырьевой базы это направление сейчас самое быстро развивающееся. Однако следует отметить, что подавляющее большинство красителей, произведенных с помощью биотехнологий, предназначено для окрашивания нетекстильных материалов. Наибольшее применение природные красители микробиологического происхождения нашли в пищевой и парфюмерной промышленности.

Технологические аспекты производства и применения природных красителей

Ключевой технологической операцией в производстве природных красителей является экстракция красящего вещества из природного сырья. Как правило, экстракция производится из нейтральной или слабощелочной среды, реже — из слабокислой. Появились предложения экстрагировать красители из природного сырья органическими растворителями [22]. Констатируется, что при этом повышается степень чистоты целевого продукта. На наш взгляд, такая «химизация» технологического процесса губит основное достоинство всего направления: экологическую чистоту процесса. Далее будет показано, что именно в таком масштабе — от производства до применения — обсуждается большинством авторов целесообразность возрождения природных материалов при выпуске текстильной продукции.

Другим примером заимствования в современных исследованиях, направленных на повышение эффективности технологий производства и применения природных красителей, подходов и приемов из сферы производства и применения синтетических красителей является работа [23]. Так, для повышения эффективности экстракции красного красителя из древесного сырья рекомендуется применять ультразвук. В данном случае этот техногенный прием, внедренный в «природную» технологию, на наш взгляд, оправдан, поскольку он не привносит с собой дополнительных химических материалов.

После экстракции красители используют либо в виде раствора, либо в виде сухого вещества, которое предварительно выделяют из раствора, чаще всего путем упаривания. В работе [8] для получения природных красителей в порошкообразной форме рекомендуют проводить сушку их концентрированных водных растворов в токе воздуха. Вместе с тем, авторы отмечают, что при использовании природных красителей в порошке может возникать неровная окраска вследствие неодинаковых размеров частиц красителя в порошке. Мы полагаем, что причина этих осложнений кроется в изменении растворимости красящего вещества после выделения его из раствора в твердую фазу. Это нередкое явление для природных соединений, с которым столкнулись и мы в своей исследовательской работе.

Технологии крашения текстильных материалов природными красителями, как правило, основаны на пе-

риодических процессах и заключаются в выдерживании длительное время окрашиваемого объекта в красильной ванне при высоких температурах. Отдельные параметры технологического процесса, зависящие как от типа окрашиваемого волокнистого материала, так и от типа красителя, могут изменяться в довольно широких пределах и подбираются в каждом конкретном случае экспериментально.

Важным компонентом красильных составов на основе природных красителей являются протравители, в качестве которых используются различные соли. Как правило, это соли Cr, Cu, Al, Fe. Соли алюминия наиболее универсальны и наносят намного меньший ущерб окружающей среде, попадая в стоки [24]. Протравители обеспечивают усиление глубины и яркости окрасок, расширение колористической гаммы, а также повышение прочностных характеристик окрасок [18]. Протравливание можно осуществлять перед крашением, после крашения или совмещать с крашением.

Значимость и эффективность операции протравливания подчеркиваются авторами исследования [25]. На примере 18-ти изученных красителей природного происхождения они пришли к заключению, что в отношении светостойкости окрасок тип протравителя является намного более важным фактором, чем химическое строение красящего соединения. Но, на наш взгляд, этот вывод не бесспорен.

Ведутся обширные качественные исследования влияния режима протравливания на физико-механические и колористические свойства окрасок, получаемых с помощью природных красителей. Соответственно имеется большое количество разнообразных технологических рекомендаций по осуществлению процесса крашения природными красителями в целом и конкретно операции протравливания. Эта ситуация ярко свидетельствует о том, что теория и практика производства и применения природных красителей пока не достигла индустриального уровня.

Среди разработок по усовершенствованию технологии крашения природными красителями (так же как и по усовершенствованию технологии производства природных красителей) предлагаются те же самые технологические приемы, которые ранее были рекомендованы применительно к синтетическим красителям. Например, изучено влияние предварительных обработок волокнистых материалов из шерсти и хлопка водными растворами ферментов перед крашением их природными красителями [26—28]. Показано, что этот прием (уже широко изученный в практике крашения синтетическими красителями) приводит к увеличению перехода красящего природного вещества на волокно без ухудшения прочностных показателей окрасок.

Сейчас уже можно говорить о наметившейся тенденции привлекать в исследования в области крашения текстильных материалов природными красителями позитивный опыт из области крашения синтетическими красителями. На наш взгляд, это оправдано только в том случае, если апробированные на синтетических красителях приемы не будут привносить в «природную» технологию дополнительных экологически опасных веществ.

В завершение краткого обзора по вопросам крашения текстильных материалов с помощью природных

красителей обобщим данные по качеству окрасок, получаемых с их помощью. Считается [10, 16], что по яркости, глубине, широте цветовой гаммы природные красители уступают синтетическим. Другим существенным недостатком природных красителей является невозможность колористических результатов. Если отмеченные выше проблемы в значительной мере могут быть решены путем эффективного использования протрав [8, 10, 14], то добиться более высокой устойчивости окрасок природными красителями к свету с помощью этого приема значительно сложнее [29]. Отмечается [29], что среди широкого ряда изученных природных красителей не найдено желтых красителей, способных давать окраски со светостойкостью, превышающей 3—4 балла. Вместе с тем, светостойкость красных и голубых красителей существенно выше и достигает 4—7 и 5—7 баллов, соответственно. Черные окраски, получаемые природными красителями, за редким исключением, характеризуются низкой светопрочностью — порядка 3 баллов.

Итак, природные красители производятся и применяются, завоевывая свою нишу в текстильной продукции. По данным работ [8, 30], на июль 1999 г. производство синтетических красителей в мире составило порядка 1 млн. тонн в год, а производство природных красителей — примерно 10 000 тонн в год, т.е. 1% от общего выпуска синтетических. Прогнозируется возрастание в ближайшее время производства природных красителей до 90 000 тонн в год.

Основными потребителями природных красителей являются страны Европейского Союза (5,3 тыс. тонн) и США (3,5 тыс. тонн).

Производство природных красителей сосредоточено, главным образом, в Мексике, в некоторых странах Средиземноморья и в Азии.

Перспективы применения природных красителей

На основании нашего краткого обзора результатов исследования и практического использования природных красителей уже можно составить представление о текущей ситуации в этой области и перспективах ее развития.

Однако нельзя обойти вниманием и полярные мнения авторов относительно внедрения в текстильную сферу природных красителей. Проиллюстрировать это удобнее всего с помощью небольших цитат из работ как сторонников, так и противников широкого применения природных красителей.

Например, весьма красноречив заголовок одной из статей в поддержку природных красителей [15]: «На пути в золотую эру природных красителей». Как уже отмечалось, главный довод сторонников природных красителей — это безопасность их для человека и окружающей среды. Располагая общеизвестными данными, свидетельствующими о токсичности некоторых видов синтетических красителей, этот довод, безусловно, нельзя не признать абсолютно точным.

Аргументы, приведенные в сообщении [31], также свидетельствуют в пользу природных красителей. Как утверждают авторы, некоторые природные красители, попадая в стоки, могут служить удобрениями. Побочное действие такого рода, очевидно, открывает новые перспективы для всего направления.

Вместе с тем, ряд исследователей придерживаются иного мнения. Так, на вынесенный в заголовок работ [32, 33] вопрос: «Являются ли природные красители более безопасными для здоровья человека, чем синтетические?» в этих публикациях дан отрицательный ответ.

Доводы противников широкого использования природных красителей в обобщенном виде приведены в работе [34], где прозвучали соображения авторов против усиливающейся тенденции внедрения природных красителей в текстильную сферу. Они свелись к следующему:

1) в случае крупнотоннажного производства красителей растительного происхождения массовое выращивание культур, являющихся сырьем для производства красителей, приведет к необратимым последствиям для окружающей среды (согласно статистике по этому поводу немецких специалистов [30], для прогнозируемого ими роста производства природных красителей растительного происхождения до 90 000 тонн в год потребуются 250—500 млн. акров земли, что составляет 10—20 % площади, занятой виноградниками во всем мире);

2) необходимость использования при крашении природных красителями протравителей, среди которых имеются токсичные соединения, например соли хрома;

3) невозможность окрашивания природными красителями синтетических волокон.

Безусловно, некоторые из критических замечаний необходимо принимать во внимание. Вместе с тем, можно с удовлетворением отметить, что многие из аргументов противников природных красителей успешно развеяны последними исследованиями в этом направлении.

Из сложившейся ситуации вытекает, что внедрение природных красителей в текстильные технологии можно оценивать как интенсивно развивающееся и прогрессирующее научно-техническое направление.

В свое время синтетические красители возникли и вытеснили природные потому, что назрел переход от кустарного способа производства текстильной продукции к индустриальному. Синтетические красители способствовали этому качественному скачку, были его составной частью. Сейчас в обществе снова возник практический интерес к природным красителям, но на другой основе, а именно, как стремление по возможности оградить себя и окружающую среду от вредных техногенных факторов. Вместе с тем, технические эффекты, достигаемые за счет использования природных красителей, а также сами технологии их применения оцениваются с позиций и по меркам индустриально развитых производств. Именно в несоответствии уровней технической и технологической оснащенности производств по выпуску и применению синтетических и природных красителей кроются существующие противоречия. Нужны время и труд для приведения этих уровней в соответствие. Наиболее

вероятным итогом будет формирование и закрепление за природными красителями собственной ниши. Сейчас это — производство элитной, безопасной для человека текстильной продукции по щадящим в отношении окружающей среды технологиям. Вполне возможно, что в ходе прогресса данного научно-технического направления позиции природных красителей в текстильной про-

мышленности расширятся, чему авторы настоящей статьи в меру своих возможностей намерены способствовать.

Красители и шлихтующие препараты из торфа

К числу наиболее важных качеств красителей и окраски, обеспечиваемой технологиями крашения текстильных материалов на индустриальном уровне, являются стабильность свойств красителей и воспроизводимость параметров окраски. Как было отмечено, именно по этим критериям технологии с использованием природных красителей уступают технологиям, в которых задействованы синтетические красители.

Нами разработаны технологии производства и применения красителя из торфа для шерсти и полиамидных волокон. Торф представляет собой уникальное по богатству химического состава экологически чистое природное ископаемое, добыча которого в России ведется в промышленном масштабе. Предложенная нами технология переработки торфа в краситель для текстильных материалов основана на химической модификации органического вещества торфа, а не просто на экстракции красящего соединения, как это имеет место в производстве природных красителей из растительного сырья. Химическая модификация торфа — управляемый технологический процесс, что является гарантией стабильности физико-химических свойств производимого красителя. Другой фактор, который гарантирует физико-химическую стабильность красителя, — это постоянство состава и свойств торфяного сырья. Для отечественной текстильной промышленности это достижимо благодаря наличию в России крупных месторождений торфа одного вида (морфоботанический состав с одинаковым содержанием неорганических компонентов).

Таким образом, у нас имеются все предпосылки для организации производств по выпуску и применению природных красителей из торфа на индустриальном уровне. Очень важно, что в этом случае в технологии производства красителя не задействованы какие-либо экологически опасные вещества, а торфяные отходы представляют собой ценные органические удобрения, которые могут быть использованы в растениеводстве.

Химическую природу торфяного красителя определяют гуминовые кислоты, которые являются мощными детоксикантами почвы и природных вод в отношении ионов тяжелых металлов и пестицидов [35—38]. Торфяной краситель, попадая в стоки отделочного производства, будет продолжать выполнять естественную функцию гуминовых соединений по очистке почвы и вод от антропогенных загрязнений.

Есть все основания утверждать, что предлагаемые технологии производства торфяного красителя и технологии его применения базируются на экологически чистых процессах. Получаемые с их использованием текстильные изделия безопасны для человека.

Разработанный нами краситель представляет собой водный раствор комплекса природных красящих соединений с концентрацией до 5—6 %; pH раствора составляет 7,5—9,0. При необходимости можно освоить и следующую технологическую ступень — наладить производство красителя в твердофазной выпускной форме.

Испытания красящей способности нового продукта выявили возможность крашения с его помощью шерсти

и полиамидных волокон [39]. Технология крашения принципиально не отличается от технологии, действующей по периодическому режиму, для кислотных красителей. Варьируя концентрацию красителя, можно изменять оттенки окраски, а варьируя pH — интенсивность окраски. Были получены окраски в орехово-коричневых и терракотовых тонах. Обработка окрашиваемого материала неорганическими солями позволяет расширить цветовой охват и получить окраски от холодной табачно-зеленоватой гаммы до теплой абрикосо-коричневой.

На основании токсиколого-гигиенического обследования нового красителя на него выдан гигиенический сертификат, подтверждающий безопасность данного продукта для человека и окружающей среды. Согласно токсикологической оценке новый краситель относится к четвертому классу опасности (вещества малоопасные). Он оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и не вызывает местного раздражающего действия на кожные покровы, кумулятивные свойства у него не выявлены; кожно-резорбтивные свойства отсутствуют, сенсибилизирующие свойства не выявлены.

Установлено, что новый краситель содержит ряд жизненно необходимых микроэлементов и биоактивных соединений, которые делают его весьма перспективным в плане создания на его основе красителя с лечебно-профилактическими свойствами.

Данная разработка подготовлена к промышленному внедрению на отделочных предприятиях текстильной промышленности.

Как отмечено выше, торф представляет собой исключительно богатый по химическому составу продукт [40, 41]. Изменяя технологию его переработки, можно в широких пределах изменять химический состав выделяемого из него композиционного продукта [41—43]. Наряду с технологией получения из торфа природного красителя, нами разработана технология производства из определенного вида торфа катализатора расщепления крахмала. Последний предназначается для модификации крахмальной шлихты с целью повышения эффективности процесса шлихтования хлопчатобумажной пряжи, а также для снижения экологической нагрузки на окружающую среду за счет сокращения расхода крахмала на шлихтование. Если при получении из торфа красителя мы стремились наиболее полно выделить из него красящие соединения, то для решения второй задачи требуется обеспечить максимальное выделение из торфа комплекса гуминовых кислот определенного химического строения. Эта цель была достигнута путем выбора из большого разнообразия торфа оптимального состава и создания соответствующей технологии его переработки.

Особенности молекулярного строения и свойств гуминовых кислот позволяют с большой долей вероятности предполагать, что они могут функционировать как химические и структурные модификаторы крахмальных гидрогелей, каковыми являются крахмальные шлихтующие составы.

По современным представлениям, цепные макромолекулы гуминовых кислот состоят из негидролизуемой части (она содержит бензольные фрагменты, образующие с помощью —C=C— мостиков развитую цепь сопряженных двойных связей, азот- и кислородсодержащие

гетероциклы) и легко гидролизуемой части (в нее входят карбогидратные и пептидные фрагменты, создающие боковые ответвления от главной цепи). Кроме того, в макромолекулах гуминовых кислот высоко содержание карбоксильных групп, фенольных и спиртовых гидроксильных, имеются также хиноидные группировки, метокси-, amino- и амидогруппы [42—45].

Для функционирования гуминовых кислот в качестве модификаторов крахмальных микрогелей важную роль могут сыграть такие их свойства, как склонность к структурообразованию с различными полимерами [46—49], способность катализировать окислительно-восстановительные реакции [38, 50—52], выраженные поверхностно-активные свойства [53—54].

Технология получения гуминового модификатора крахмальной шликты, аналогично процессу производства торфяного красителя, не связана с использованием вредных химических реагентов и, следовательно, также может считаться экологически чистой.

Первые же исследования показали активное и неоднозначное воздействие гуминовых кислот из торфа как на свойства крахмальной шликты, так и на сам процесс шликтования хлопчатобумажной пряжи крахмально-гуминовыми составами [55].

Как известно, основной характеристикой, определяющей физико-химические и технологические свойства полимерных гелей, является их вязкость. На рис. 1 представлены зависимости относительной вязкости крахмальных составов от содержания в них гуминовых соединений, выделенных из торфа. Все кривые имеют глубокий локальный минимум при концентрации добавки 0,10—0,12 %. Появление минимумов вязкости крахмальных гелей (или прочности) наблюдается при увеличении в них содержания либо электролитов, либо пластификаторов или других полимерных компонентов [56]. Во всех этих случаях снижение вязкости связывают с разрушением исходной структуры крахмальных гелей вследствие ослабления под влиянием добавок взаимодействия между неполярными участками молекул амилопектина и разрыва межмолекулярных водородных связей между гидроксильными группами. Примечательно, что в нашем случае масштабы изменения вязкости крах-

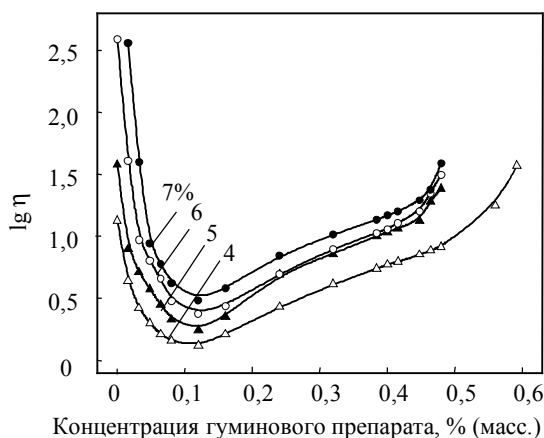


Рис. 1. Зависимость вязкости крахмально-гуминовых шликтуемых составов от концентрации в них гуминового препарата.

У кривых указана концентрация крахмала в шликтуемом составе

мальных шликтуемых составов при добавлении в них гуминовых веществ существенно превосходят все известные. Так, в минимуме вязкость 4 %-ных крахмально-гуминовых систем снижается на порядок, 5 %-ных — почти на полтора порядка, 6 %-ных — более чем на два порядка.

Еще одной особенностью, присущей только крахмально-гуминовым композициям, является то, что при очень больших различиях в вязкости исходных клеев на основе кукурузного крахмала ($\eta_{отн}$ 4 %-ного геля — 13,4, 6 %-ного — 388,8) в минимуме все они имеют примерно одинаковую вязкость ($\eta_{отн} = 1,3—2,4$), свойственную скорее не гелям, а растворам полимеров. Об образовании растворов полимера в воде в присутствии гуматов в определенной концентрации косвенно свидетельствует исчезновение мутности у крахмально-гуминовых систем (которая всегда наблюдается в чисто крахмальных гелях), а также существенно более высокая их устойчивость во времени.

Реологические кривые крахмальной и крахмально-гуминовых композиций приведены на рис. 2. Более низкая относительная вязкость крахмально-гуминовых составов свидетельствует о структурировании системы на надмолекулярном уровне. Наименьшая ньютоновская вязкость представленных на рис. 2 крахмально-гуминовых композиций на порядок ниже вязкости обычных крахмальных гелей с равным содержанием крахмала. Это свидетельствует о том, что гуминовый полимер оказывает влияние не только на структуру крахмальных гелей, но и на молекулярную массу (а возможно, и на строение) полисахарида.

Стандартный процесс приготовления шликты включает нагрев суспензии крахмала в воде в присутствии окисляющего и гидролизующего реагентов (хлорамина Б и гидроксида натрия, соответственно) и выдерживание крахмального геля при высокой температуре для расщепления амилопектина (полисахарида крахмала). Вероятно, небольшие добавки гуминовых кислот в исходном шликтуемом составе способствуют более глубокому расщеплению амилопектина и образованию молекул полисахарида с более низкой молекулярной массой. В пользу такого заключения свидетельствует отсутствие эффекта резкого снижения вязкости при исключении окислителя из состава крахмально-

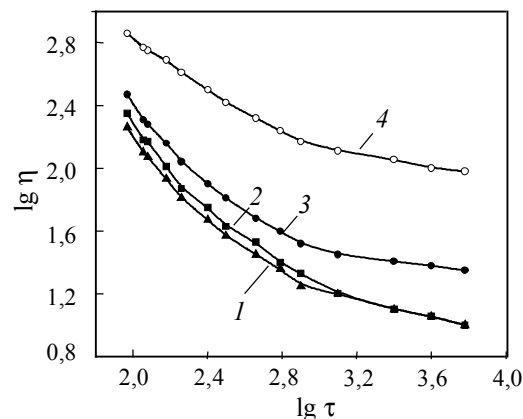


Рис. 2. Зависимость вязкости от времени для крахмально-гуминовых шликтуемых составов с различным содержанием гуминового препарата:

1 — 0,1 г/л (0,01 % масс.); 2 — 0,025 г/л (0,0025 %); 3 — 0,2 г/л (0,02 %); 4 — стандартный крахмальный состав. Концентрация крахмала в шликтуемом составе 5 %

но-гуминового клейстера.

Вместе с тем, если бы влияние гуминового препарата заключалось единственно в стимулировании процесса расщепления крахмала, то жидкие крахмально-гуминовые шликтующие композиции должны были бы функционировать аналогично крахмальным составам, декстринизованным (частичный гидролиз полисахаридов до декстринов) до достижения тех же значений вязкости. Однако, как будет показано ниже, результаты шлихтования хлопчатобумажной пряжи двумя сопоставляемыми видами составов отличаются коренным образом.

Установлено, что специфика влияния малых доз гуминовых веществ на реологические свойства крахмальных клеев проявляется и при использовании крахмально-гуминовых составов в шлихтовании. Для иллюстрации на рис. 3 приведены экспериментальные данные, отражающие влияние содержания торфяного гуминового препарата в клеящих крахмальных композициях на основные характеристики ошлихтованной пряжи. Составам с концентрацией гуминового препарата, при которой имеют место наименьшие значения вязкости, соответствуют наивысшие значения видимого приклея, разрывной нагрузки и разрывного удлинения нити, превышающие таковые показатели при использовании стандартных композиций. Это противоречит традиционным представлениям, согласно которым сильное снижение вязкости крахмального клейстера должно сопровождаться уменьшением его клеящей способности и, соот-

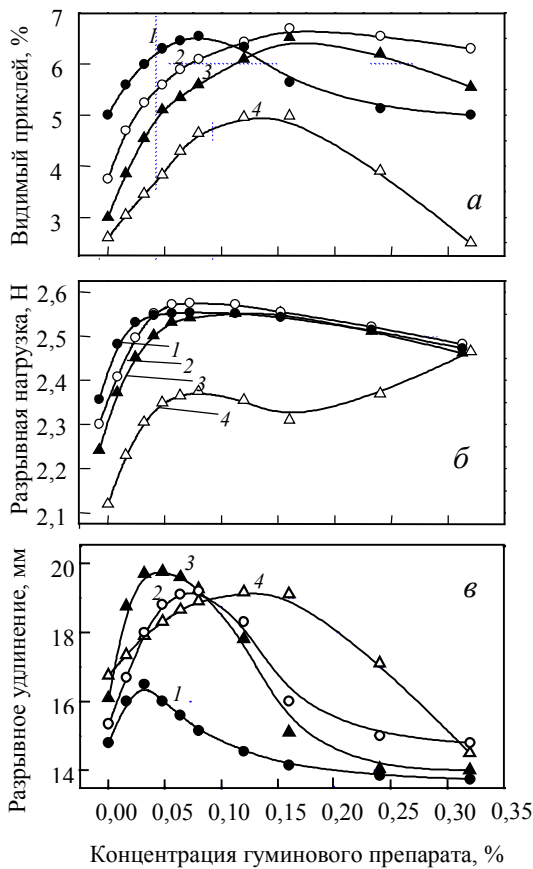


Рис. 3. Зависимость основных характеристик ошлихтованной хлопчатобумажной пряжи от содержания гуминового препарата в крахмальных шликтующих композициях.

Концентрация крахмала в шликтующих составах:
1 — 7%, 2 — 6%, 3 — 5%, 4 — 4%

ответственно, ухудшением физико-механических характеристик ошлихтованной пряжи.

На первый взгляд, увеличение видимого приклея при снижении вязкости шликты под действием гуминовых соединений можно приписать более глубокому проникновению жидких составов в структуру нити. Однако, как оказалось, крахмальные гели, декстринизованные до вязкости крахмально-гуминовых составов, хотя и дают более высокий приклея, чем густые гели с тем же содержанием полисахарида, все же не обеспечивают тех высоких значений приклея, которые характерны для крахмально-гуминовых жидких композиций (рис. 4). Следовательно, жидкие крахмально-гуминовые шликты обладают более высокой адгезией к целлюлозному волокну, чем соответствующие им по вязкости и содержанию основного полимерного компонента составы только из крахмала, декстринизованного путем длительной варки. Ранее были выданы предложения [46—49] о методах практического применения способности гуминовых кислот повышать адгезию клеевых композиций к полимерам различной природы, в том числе к древесине, так что полученные данные вполне закономерны. Однако применительно к текстильным объектам (целлюлозному волокну) гуминовые соединения в таком качестве до сих пор не использовались.

Наблюдаемое возрастание приклея шликты к пряже при шлихтовании крахмально-гуминовыми композициями хорошо объясняет увеличение разрывной нагрузки материала. Вместе с тем, совершенно необычным эффектом (и исключительно привлекательным в практическом аспекте) является одновременный рост эластичности пряжи, достигающий максимального значения при шлихтовании самыми жидкими композициями, содержащими гуминовые соединения.

Наиболее отчетливо рассматриваемые особенности действия крахмально-гуминовых шликтующих составов в сравнении с традиционными крахмальными проявляются в корреляции между разрывной нагрузкой и разрывным удлинением нити (рис. 5). Для обычных крахмальных клеев повышение разрывной нагрузки пряжи при возрастании концентрации полисахарида в шликте неизбежно вызывает снижение разрывного удлинения. Для крахмально-гуминовых композиций рассматриваемая корреляционная зависимость проходит через максимум, который соответствует концентрации крахмала, равной

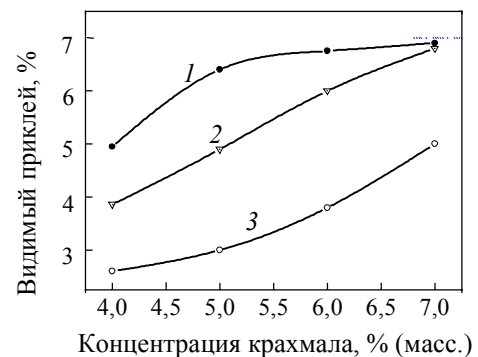


Рис. 4. Зависимость видимого приклея на хлопчатобумажной нити от содержания крахмала в различных шликтующих составах на основе кукурузного крахмала:

1 — крахмально-гуминовый состав минимальной вязкости; 2 — крахмальный состав, декстринизованный до вязкости крахмально-гуминового; 3 — стандартный крахмальный состав

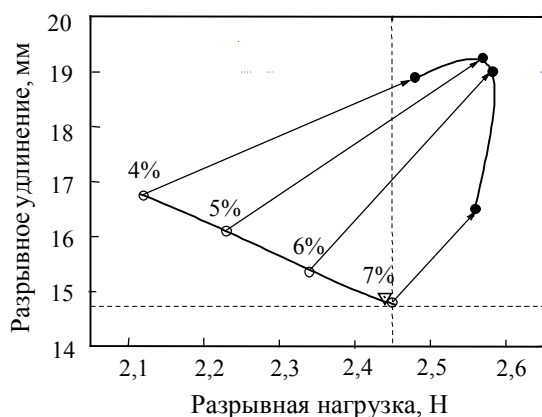


Рис. 5. Корреляции между разрывной нагрузкой и разрывным удлинением хлопчатобумажной нити, ошлихтованной стандартным крахмальным и крахмально-гуминовыми составами:

● — крахмально-гуминовый состав минимальной вязкости; ▲ — крахмальный состав, декстринизованный до вязкости крахмально-гуминового; ○ — стандартный крахмальный состав. Числовые значения в % означают концентрацию крахмала в шлихтующем составе

примерно 5 %. Вместе с тем, ошлихтованные крахмально-гуминовыми составами при равной прочности нити намного эластичнее ошлихтованных с использованием традиционных клеящих составов. Это не связано с более глубоким проникновением жидких шлихт в структуру пряжи. Так, сравнение разрывной нагрузки и удлинения, сообщаемых хлопчатобумажной нити 5 %-ным крахмально-гуминовым шлихтующим составом и декстринизованным 5 %-ным крахмальным гелем одинаковой с ним вязкости, показывает, насколько более прочной и более эластичной является нить, ошлихтованная с применением смешанных полимерных композиций. В то же время (и это принципиально) характеристики пряжи, клееной декстринизованным составом (отдельная точка на графике), полностью соответствуют таковым для пряжи, обработанной стандартным составом, несмотря на очень низкую вязкость.

Из проведенного анализа вытекает, что значительное улучшение свойств ошлихтованной пряжи при введении в крахмальные композиции добавок гуминовых соединений нельзя полностью объяснить снижением их вязкости и возрастанием клеящей способности. Возможно, в присутствии в крахмальном клее на стадии его

варки гуминовых соединений происходит не только углубление окислительной деструкции амилопектина, но и образование отличающихся по молекулярному строению продуктов расщепления полисахарида. Об этом свидетельствует появление новой полосы (1530 см^{-1}) в ИК-спектрах пленок, полученных из наиболее жидких крахмально-гуминовых шлихтующих составов, которая с высокой долей вероятности показывает появление в молекулах полисахарида значительного количества ионизированных карбоксильных групп [57]. Вполне возможно, что это обстоятельство служит причиной формирования на пряже в ходе шлихтования более эластичных пленок, а также повышения устойчивости крахмально-гуминовых составов к расслаиванию.

Оценивая результаты проведенного исследования с технологической точки зрения, особо подчеркнем, что применение гуминового препарата позволяет одновременно снизить содержание крахмала в шлихтующих составах и улучшить важнейшие физико-механические характеристики ошлихтованных основ. Например, в сравнении с обычно применяемой 7 %-ной шлихтой, 4 %-ная крахмально-гуминовая композиция дает возможность получить нить столь же прочную, но в 1,25 раза более эластичную, а 5 %-ная крахмально-гуминовая шлихта — нить, которая в 1,1 раза прочнее и в 1,3 раза эластичнее (см. рис. 5).

Немаловажное технологическое требование к веществам, предлагаемым в качестве шлихтующих препаратов, связано с поведением их на стадии расшлихтовки. На большинстве текстильных предприятий расшлихтовку как отдельную стадию не выделяют, а совмещают с отваркой, которая чаще всего проводится на линиях, обеспечивающих полный цикл подготовки текстильного материала. Поэтому представлялось целесообразным проанализировать результаты именно такой подготовки суровой ткани, несущей на себе крахмально-гуминовую шлихту.

Для проведения эксперимента суровую хлопчатобумажную ткань (миткаль арт. 19) сначала отваривали до полного отсутствия реакции на крахмал, сушили, кондиционировали, а затем наносили крахмальную шлихту стандартного состава и крахмально-гуминовые композиции, снова сушили, кондиционировали и в завершение отваривали и подвергали пероксидному белиению по стандартному режиму [58]. Данные этого эксперимента обобщены в табл. 2.

Как видим, наличие гуминовых веществ в шлихтующих составах не только не затрудняет процесса отвар-

Таблица 2

Основные показатели качества подготовки хлопчатобумажной ткани с шлихтованием стандартным крахмальным составом (7%-ным) и крахмально-гуминовыми составами

| Показатели качества ткани | Стандартный крахмальным состав | Крахмально-гуминовый состав с содержанием гуминового препарата | | |
|------------------------------|--------------------------------|--|--------|--------|
| | | 0,024% | 0,080% | 0,480% |
| Капиллярность, мм/ч | 200 | 224 | 234 | 226 |
| Разрывная нагрузка ткани, Н | 103,2 | 101,8 | 103,3 | 102,8 |
| Степень удаления крахмала, % | 90,1 | 97,8 | 99,3 | 98,6 |
| Белизна ткани, % | 82,0 | 81,7 | 82,1 | 81,9 |

ки, но и приводит к улучшению основных показателей эффективности отварки по сравнению с тем, что достигается в случае применения в шлихтовании стандартных крахмальных клеев. Капиллярность ткани возрастает на 12—17 %, степень удаления крахмала — на 7,7—9,2 %, достигая исключительно высоких значений. При этом дополнительного снижения прочности хлопчатобумажной ткани не происходит. Белизна ткани практически не зависит от присутствия гуминового препарата в шлихтующей композиции.

Заключение

В результате теоретических изысканий и технологических оптимизаций (как на этапе переработки торфа специального вида, так и на этапе применения продуктов этой переработки) был создан препарат ТОТЕКС — новый экологически чистый модификатор крахмальной шлихты. Препарат успешно прошел промышленные испытания на двух предприятиях — на АО «Кохматекстиль» (г. Кохма, Ивановский район Ивановской области) и на Лежневской прядильно-ткацкой фабрике (п. Лежнево, Лежневский район Ивановской области). Результаты испытаний подтвердили эффективность данного препарата. Так, на одном из предприятий был сокращен расход крахмала при приготовлении шлихты на 38,5 %, за счет чего получен существенный экономический эффект. На другом предприятии внедрение препарата ТОТЕКС в производственный процесс позволило по-новому организовать технологию шлихтования хлопчатобумажной пряжи. Благодаря более высокой стабильности к расслаиванию шлихты, приготовленной с добавками препарата ТОТЕКС, полностью исключаются потери шлихты, вызванные остановкой оборудования при работе в двухсменном режиме. Стало возможным использовать шлихтующие составы после 12—16 часов их хранения непосредственно в корытах шлихтовальных машин, при этом отпадает необходимость в подогреве. В результате получен дополнительный экономический эффект.

Особо следует остановиться на достигнутом экологическом эффекте. Он складывается, прежде всего, из очевидных результатов, а именно:

— снижения содержания крахмала в сточных водах вследствие сокращения его расхода при приготовлении шлихты;

— исключения выбросов шлихты при остановках оборудования;

— уменьшения объема технологических стоков за счет снижения расхода воды на отмывку шлихтовально-го оборудования перед его остановкой.

Имеет место также и не столь очевидный, но существенно более значимый экологический эффект. Гуминовые кислоты, как уже отмечалось, проявляют каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях [38, 50—52], в том числе в процессах окислительной деструкции антропогенных органических загрязнений [35—37]. Поэтому можно ожидать, что гуминовый препарат ТОТЕКС, попадая при рас-

шлихтовке в стоки, будет способствовать более быстрому разложению токсичных органических соединений (прежде всего, пестицидов) и, кроме того, осаждать ионы тяжелых металлов, связывая их в нерастворимые комплексы.

* * *

Все рассмотренные в настоящей статье технологические разработки подготовлены к внедрению. Авторы готовы сотрудничать с заинтересованными специалистами в плане адаптации новых технических решений к конкретным условиям действующих производств

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ольшанская О.М., Артёмов А.В.* Текст. химия, 2000, №1(17), с. 98—106.
2. Верхневолжский региональный план действий по охране окружающей среды. Вторая редакция, 2002 г. Отв. ред. С.А. Пегов. Кострома, 2001, с. 61.
3. *Кричевский Г.Е.* Текст. химия, 1998, №2(14), с. 11—14.
4. *Артёмов А.В. и др.* Изв. высш. учеб. заведений. Технология текст. пром-сти, 1995, №1, с. 108—111.
5. *Артёмов А.В. и др.* Там же, 1995, №4, с. 103—107.
6. *Кац М.Д.* Текст. химия, 1998, №2(14), с. 97—99.
7. *Павлов Н.Н., Павлова В.В., Коробко Л.В.* Там же, 1998, №2(14), с. 93—96.
8. *Gupta S., Gupta D. J.* Asia Textile Apparel, 1999, № 10 (Oct/Nov), p. 18—21.
9. *Sekar N.* Colourage, 1999, v. 46(July), p. 57—60.
10. *Sekar N.* Ibid., 1999, v. 46(July), p. 33—35.
11. *Gupta D.* Ibid., 2000, v. 47(Mar), p. 23—26.
12. *Ковтун Л.Г., Маланкина Е.Л., Толкачева Н.В., Щербакова С.А.* Текст. химия, 1999, № 1(16), с. 69—74.
13. *Кричевский Г.Е.* Там же, 1998, № 2(14), с. 41—57.
14. *Семак Б.Б.* Легкая пром-сть, 1997, № 1, с. 18—19.
15. *Ramakrishna K.* Colourage, 1999, v. 46(July), p. 29—31.
16. *Brucker U., Struckmeier S., Dittrich J.H., Reumann R.D.* Textilveredlung, 1997, v. 32(May/June), p. 112—116.
17. *Casselmann K. D.* Wool Record, 1998, v. 157(Oct.), p. 57—59.
18. *Семак Б.Б., Галик Ш.С., Семак З.Н.* Текст. химия, 1994, № 7-8, с. 43—45.
19. *Cannon J., Cannon M.* Dye plants and dyeing. London: The Herbert Press, Ltd., 1994, 128 p.
20. *Patra S.K.* Colourage, 1998, v. 45(March), p. 37—39.
21. *Ibid.*, 1998, v. 45(May), p. 79—80.
22. *Mishra V.K.* Ibid., 1999, v. 46(July), p. 31—33.
23. *Ghorpade B., Darvekar M., Vankar P.S.* Ibid., 2000, v. 47 (Jan.), p. 27—30.
24. *Burger H.* Melliand Textilber., 1995, Bd. 76, S. 910.
25. *Gupta D.* Colourage, 1999, v. 46 (July), p. 35—38.
26. *Tsatsaroni E., Liakopoulou-Kyriakides M.* Dyes and Pigments, 1995, v. 29, p. 203—208.
27. *Liakopoulou-Kyriakides M., Tsatsaroni E., Laderos P., Georgiadou K.* Ibid., 1998, v. 36, p. 215—221.

28. *Tsatsaroni E., Liakopoulou-Kyriakides M., Eleftheriadis I.* Dyes and Pigments, 1998, v. 37, p. 307—315.
29. *Gupta D.* Colourage, 1999, v. 46(Aug.), p. 41—45.
30. *Gulrajani M.L.* Ibid., 1999, v. 46(July), p. 19—28.
31. *Chan P.M., Yuen C.W.M., Yeung K.W.* Text Asia, 1998, v. 29 (May), p. 59—61.
32. *Glover B.* AATCC Int. Conf. Book of Papers, 1993, p. 229.
33. *Glover B.* Text. Chem. Colorist, 1995, v. 27 (Apr.), p. 17—20.
34. *Shenai V.A.* Colourage, 1998, v. 45 (Jan.), p. 1.
35. *Hargital L.* Sci. Total Environ., 1989, № 81-82, p. 643—651.
36. *Pahtman E., Khalafalia S.E.* Rept. Invest. Bur. Mines US Dep. Inter., 1988, № 9200, p. 1—9.
37. INTAS Call, INTAS-1129. — Humic and humic-like substances from natural and anthropogenic sources: structure, reactivity and detoxifying ability in relation to heavy metals and organic ecotoxicants.
38. Заявка Германии № 19641247, МПК⁶ С 07 G 17/00, 62 Д 3/00, опубл. 24.07.1997.
39. *Калинников Ю.А., Вашурина И.Ю.* Текст. химия, 1998, № 2 (14), с. 29—30.
40. Справочник по торфу. Под ред. А.В. Лазарева, С.С. Корчунова. М.: Недра, 1982, 760 с.
41. *Наумова Г.В.* Торф в биотехнологии. Под ред. И.И. Лиштвана. Минск: Наука и техника, 1987, 148 с.
42. Гуминовые вещества в биосфере. Под ред. Д.С. Орлова, М.: Наука, 1993, 223с.
43. *Stevenson F.J.* Humic chemistry: genesis, composition, reaction. N.Y.: Chichester, Wiley, 1982, v. 1, 443 p.
44. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: изд. МГУ, 1990, 325 с.
45. *Sein L.T., Varnum J.M., Jansen S.A.* Environ. Sci. Technol, 1999, v. 33, № 4, p. 546—552.
46. *Рязанцев К.В., Кулагина Н.И. Усанова Т.И.* Об использовании гуминовых кислот для улучшения адгезии полиимидов. Калининский политехн. ин-т, Калинин, 1987. Рук. деп. в ОНИИТЭХИМ, Черкассы, 23.03.87, № 307-х.п. 87.
47. Авт. свид. СССР № 1567591, МКИ С 09 F 163/00. Опубл. 30.05.1990. Бюл. № 20.
48. Авт. свид. СССР № 690042, кл. С 08 L 63/100, С 08 G 59/42. Бюл. изобр., 1979, с. 47.
49. Патент США № 4594384, МКИ С 10 F 9/00, НКИ 524/705, 1986.
50. *Сыроежко А.М. и др.* Сб. тез. докл. Всес. симп. «Проблемы катализа в углехимии». Донецк, 1990, с. 115—116.
51. Jun Ma, Nigel J.D. Water Res., 1999, v. 33, № 3, p. 785.
52. *Томсона А.Э.* Сб. тез. докл. Всес. научно-практ. конф. «Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получения альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля». Донецк, 1989, с. 128—129.
53. *Сапунов В.А., Кучереко В.А., Зубова Т.И.* Биол. науки, 1994, № 10, с. 142—147.
54. *Hayase K., Tsubota H.* J. Colloid and Interface Sci., 1986, v. 114, № 1, p. 220—226.
55. *Вашурина И. Ю., Шарова Н.Е., Калинин Ю. А.* Текст. химия, 2000, № 1(17), с. 30—34.
56. *Сенахов А.В.* Физико-химические основы процесса печатания текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат, 1986, 207 с.
57. *Беллами Л.* ИК-спектры сложных молекул. М.: Издательство, 1963, 591 с.
58. Отделка хлопчатобумажных тканей. Ч. 1. Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей: Справочник. Под ред. Б.Н. Мельникова. М.: Легпромбытиздат, 1991, 432 с.