

УДК 677.027.524

А.В. МИЩЕНКО, Е.А. ВЕНГЕР  
Херсонский национальный технический университет  
Д.С. КАЧУК  
Николаевский национальный аграрный университет  
И.О. КУЛИКОВА  
Херсонский национальный технический университет

## ВЛИЯНИЕ ИОННЫХ ГРУПП В ИОНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА КАЧЕСТВО ПИГМЕНТНОЙ ПЕЧАТИ

*В работе показано влияние специфических свойств уретановых полимеров, приобретаемых ими в результате введения ионных групп в макроцепи полимеров, в частности, сульфо- и карбоксильных групп, на качество печати пигментными составами, в которых указанные полимеры используются в качестве связующих. Показано, что дисперсии карбоксилсодержащих полууретанов обеспечивают более высокие показатели качества пигментной печати.*

**Ключевые слова:** пигмент, печать, связующее полиуретан, ионная группа, окраска, устойчивость, интенсивность.

A. V. MISCHENKO, E. A. VENGER  
Kherson National Technical University  
D. S. KACHUK  
Mykolayiv National Agrarian University  
I. O. KULIKOVA  
Kherson National Technical University

## INFLUENCE OF IONIC GROUPS IN ION-CONTAINING POLYURETHANE BINDERS ON THE QUALITY OF THE PIGMENT PRINT

*Establishment of the most effective aqueous dispersions of polyurethane ionomers for use as binders in pigmented printing compositions was the aim of the work. Sulfo- and carboxyl-containing polyurethanes were investigated in comparison with cationic-type and non-ionic polymers. The influence of ionic groups on the stability of the dyeing was evaluated in accordance with the current standards, and also on the intensity of the dyeing determined in accordance with the Gurevich-Kubelka-Munch function. It has been shown that sulfo-containing polyetherurethane provided less resistant colors than carboxyl-containing one which was especially manifested in the index of dyeing stability to wet treatments. The index of color stability to friction depends little on the ionic group of the polymer. It was concluded that the change in the index of intensity of a color with a change in temperature is determined by the peculiarity of the microphase nature of the urethane polymers' structure. The microphase separation, which is a consequence of the block copolymer nature of the structure of polyurethanes as well as the presence of regions with sharply differing flexibility and intensity of intermolecular interaction in macrochains, is characteristically for polyurethanes. When the temperature changes, these properties of the polymer change, which affects the intensity of the color. It has been found that the color intensity decreased with a decrease of the temperature of the films formation, while the influence of temperature was more pronounced on the formation of films of sulfo-containing polyetherurethane anionic dispersions. The conducted researches allowed to recommend the most effective type of ionomer for use as a binder.*

*Key words:* pigment, printing, polyurethane binder, ionic group, dyeing, stability, intensity.

### Постановка проблемы

Продукция полимерной химии широко используется для повышения комфортности и износостойкости текстильных изделий, формостойкости, придания специальных свойств, среди которых гидро- и олеофобность, огнестойкость, биостойкость и др. Многими свойствами из требуемых потребителем, текстильные материалы не обладают и приобретают их благодаря нанесению на поверхности текстильных материалов высокомолекулярных веществ с соответствующими свойствами. В связи с этим в химической технологии волокнистых материалов принято рассматривать заключительную отделку тканей как прикладную полимерную химию [1].

Однако в химической технологии волокнистых материалов имеется еще один технологический процесс, где высокомолекулярные соединения в значительной степени определяют качество текстильной продукции и ее художественно-колористического оформления – печатание пигментами.

Пигменты сродством к волокнообразующим полимерам не обладают как красители других классов и фиксируются на тканях с помощью полимерных пленок, формируемых специальными связующими – пленкообразующими веществами, наносимыми на поверхности текстильных материалов печатными составами вместе с пигментами.

Сегодня по пигментной технологии на тканях формируют также различные модные эффекты, которые достигаются исключительно с помощью высокомолекулярных соединений [2, 3].

Указанные технологии – печатание пигментами, формирование на тканях модных эффектов (печать металлопорошками под «золото», «серебро», «вишивку», перламутровая печать и др.) осуществляют печатными композициями, в которых определяющую роль играют водные дисперсии полимеров или латексы, используемые в роли связующих.

В настоящее время возможности технологий отделки тканей полимерами значительно расширены благодаря успехам в области синтеза водных дисперсий полиуретанов и полиуретановых иономеров,

которые могут быть применены и в качестве связующих.

В настоящее время существуют два типа уретановых латексов: латексы, полученные с применением эмульгаторов и латексы, не содержащие эмульгатор – латексы полиуретановых иономеров и полиуретанов, содержащих не ионные сильнополярные звенья [4]. Оба типа латексов получают диспергированием раствора или расплава полиуретана в водной среде. Полимеры латексов второго типа содержат привитые катионные или анионные группы, благодаря которым полимер приобретает катион- или анионоактивный характер.

Полимерные дисперсии анионоактивного типа, синтезированные украинскими учеными [4, 5], а также российскими [6, 7], могут представлять для отделки текстильных материалов значительный интерес [8]. Поскольку в литературе практически отсутствуют сведения об эффективности использования связующих указанного типа в печати пигментами, задачей настоящей работы было исследование влияния ионных групп в полиуретановых связующих на качество печати пигментами, с целью выбора наиболее эффективных для этой цели полиуретановых дисперсий.

**Экспериментальная часть**

Для выполнения экспериментальной части работы использовали полиуретаны с разными ионными группами в форме водных дисперсий. Полиуретаны в общем случае представляют собой блоксополимеры, макромолекулы которых состоят из «мягких» и «жестких» сегментов. «Мягкие» сегменты – длинные подвижные участки, например, полиэфирные цепи м. м. 1000÷3000 – чередуются с «жесткими» сегментами, роль которых выполняют диизоцианаты.

Свойства полиуретанов зависят от соотношения количеств и вида «мягких» и «жестких» сегментов [9].

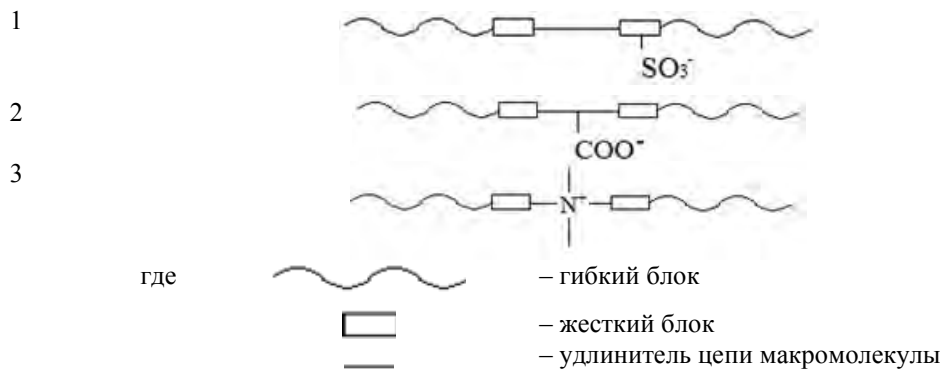
Во всех исследуемых полиуретанах соотношение «диизоцианат : полиоксиэтиленгликоль» 2:1.

Дисперсии, используемые в работе, обозначенные под номерами 1, 2 и 3, синтезированы опытными производствами ИХ ВМС НАН Украины (1) и НПО «Полимерсинтез», Россия (2, 3) и имеют разные ионные группы.

Полимер в дисперсии № 1 является анионоактивным сульфосодержащим полиэфируретаном [4], в котором сульфогруппа нейтрализована триэтиламино и находится в жестком блоке цепи, а именно толуилендиизоцианате, т.е. в основной цепи полимера.

В дисперсии № 2 полиуретан является карбоксилсодержащим [6]. Карбоксильная группа находится также в ионизированной форме, для чего нейтрализована тем же основанием. Расположена ионная группа в удлинителе цепи.

Дисперсия 3 содержит полиуретан катионоактивного типа – Латур 1052-3Ф (ТУ 6.05-2027-86) [7]. Катионоактивный характер полимера придают третичные атомы азота в солевой форме, которые расположены в удлинителе цепи. Для получения полимеров использовано однотипное сырье: полиоксиэтиленгликоль м.м. 1000, толуилендиизоцианат (ТДИ), дифенилметандиизоцианат и удлинители цепи. Поскольку макромолекулы полиуретанов построены из «жестких» (диизоцианаты) и «гибких» (полиоксипропиленгликоль) блоков цепи полимеров можно представить следующим образом:



Поскольку основными показателями качества печати являются показатели устойчивости окрасок, напечатанной ткани и интенсивность окрасок, осуществляли оценку именно этих характеристик.

Оценку устойчивости окрасок к стирке осуществляли по ГОСТу 9733.4-83, к трению – по ГОСТу 9733.27-83.

Интенсивность окраски оценивали по функции Гуревича – Кубелки –Мунка К/S:

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

где R – коэффициент отражения, %.

Измерение R осуществляли на спектрофотометре «Spekol – II» (Германия). Прозрачность полимерных пленок оценивали с помощью прибора ФЭК-56М.

**Результаты и их обсуждение:**

В таблице 1 приведены данные об устойчивости окрасок, сформированных с помощью самодиспергирующихся дисперсий сульфосодержащих и карбоксилсодержащих полиуретанов, в сравнении

с данными об устойчивости пигмента на ткани, закрепленного с помощью полимера, водная дисперсия которого стабилизируется за счет поверхностно-активного вещества.

Для получения данных табл. 1 образцы ткани печатали составами, содержащими (г/кг):

пигмент алый 2СТП – 20

связующее – 180

загустка из метилцеллюлозы (2,5-процентная) – 800

(или манутекса RS)

В составы не вводили «сшивающие» вещества, обычно это предконденсаты терморезактивных смол, а также препараты, обеспечивающие их «работу».

После печати образцы сушили при температуре 80°C и подвергали термообработке при температуре 150°C в течении 3 минут, после чего испытывали на устойчивость окраски, а также оценивали их интенсивность.

Показатели устойчивости окрасок оказались ниже, чем можно было ожидать, учитывая энергию когезии атомных групп жесткого сегмента полиуретана.

Таблица 1

Влияние типа уретанового связующего на устойчивость окраски и интенсивность

| № дисп. | Способ стабилизации дисперсии | Свойства пленки           |                            | Степень растворимости пленки при кипячении в воде, % | Оптическая плотность пленки | Устойчивость окраски, баллы |        | Интенсивность окраски, K/S |
|---------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|--|-----------------------------|-----------------------------|--------|----------------------------|
|         |                               | Разрывное напряжение, МПа | Относительное удлинение, % |  |                             | стирка, 100°C               | трение |                            |
| 1.      | -SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | 8,9                       | 820                        | 9,0  | 0,18                        | 3/3/4                       | 4      | 5,69                       |
| 2.      | -COO <sup>-</sup>             | 10,3                      | 760                        | 1,5  | 0,15                        | 4/4/5                       | 4-5    | 5,94                       |
| 3.      | ↓ N <sup>+</sup>              | 11,0                      | 890                        | 1,6  | 0,13                        | 4/5/5                       | 4-5    | 6,20                       |
| 4.      | ПАВ                           | 8,0                       | 720                        | 5,0  | 0,19                        | 2/3/3                       | 2-3    | 5,30                       |

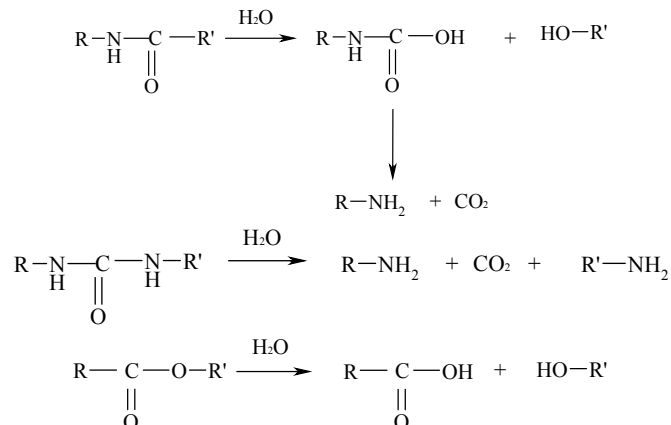
Наиболее высокие показатели имеют место при печати с применением катионактивного полиуретана, однако практический интерес могут представлять уретановые связующие анионактивного типа, поскольку менее чувствительны к компонентам печатной краски и более агрегативно устойчивы.

Из числа анионактивных уретановых связующих дисперсия с карбоксилсодержащим полиуретаном обеспечивает более высокие показатели качества печати, чем дисперсия с сульфосодержащим полимером.

Дисперсия, стабилизированная за счет добавок ПАВ, не обеспечивает без «сшивающих» добавок предконденсатов терморезактивных смол необходимой устойчивости окрасок, несмотря на достаточно высокие значения таких показателей свойств пленок, таких как: разрывное напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве, характеризующее влияние полимерной пленки на гриф ткани. Низкое значение имеет также показатель устойчивости окраски к трению, что можно объяснить влиянием ПАВ на процесс формирования пленки. Все ионосодержащие полиуретаны обеспечивают более высокую устойчивость к трению, причем значения этих показателей близкие по величине.

Более низкую устойчивость окраски к стирке при печати с дисперсией № 1 можно объяснить высоким показателем растворимости пленки сульфосодержащего полиуретана и недостаточной устойчивостью этого типа полимера к гидролизу.

Процесс гидролиза распространяется практически на три наиболее важные химические группировки: уретановые, карбамидные и сложноэфирные. Эти процессы представляются следующим образом [10]:

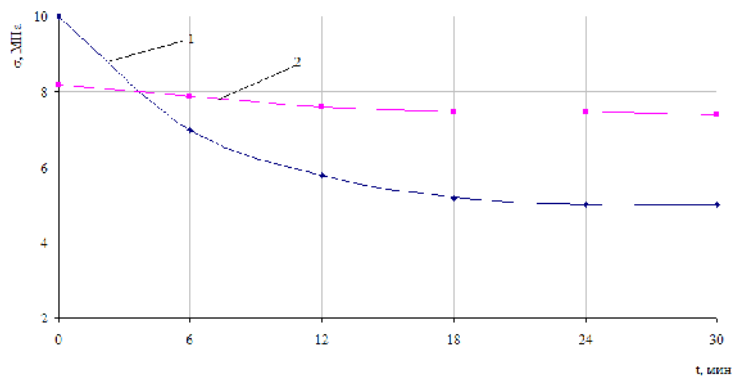


Как следует из приведенных выше схем гидролиза уретановых, карбамидных и сложноэфирных группировок, химические изменения, происходящие под действием влаги, сопровождаются разрывом главных валентных связей, а, следовательно, разрывом молекулярной цепи, в результате чего пленки из полиуретанов разрушаются.

Оценка устойчивости окраски к мокрым обработкам осуществлялась в жестких условиях: в щелочной среде, создаваемой добавками кальцинированной соды и ПАВ, при температуре 100°C. При наличии щелочного агента сопротивляемость полимеров гидролизу снижается.

Для сравнительной оценки устойчивости пленок исследуемых дисперсий различных типов к гидролизу изучалась зависимость изменения прочности пленок при разрыве  $\sigma_p$  после их обработки в условиях, соответствующих тем, в которых оценивается устойчивость окраски напечатанной ткани к стирке.

Приведенные на рис. 1 зависимости  $\sigma_p$  пленок из двух различных уретановых латексов от времени обработки в щелочном растворе согласуются с показателями устойчивости окрасок, полученных с помощью исследуемых двух дисперсий, а именно, результаты оценки прочности пленок показали, что большей устойчивостью к гидролизу обладают пленки на основе дисперсии № 2, т.е. из полимера с карбоксилсодержащей группой.



**Рис. 1. Влияние мыльно-содовой обработки на прочность полиуретановых пленок:**  
 1 – дисперсия № 1 (сульфосодержащий полимер),  
 2 – дисперсия № 2 (карбоксилсодержащий полимер)

Прочность пленки, полученной из дисперсии № 1, снижается примерно на 50%, в то время как пленки из дисперсии № 2 разрушились не более чем на 10%.

Общепринятым воззрением считается, что ароматические полиуретаны в большей степени подвержены гидролизу по сравнению с алифатическими. Сопротивляемость гидролизу у последних на несколько порядков выше. Автор [10] установил следующий ряд по уменьшению скорости протекания процесса гидролитического расщепления полиуретанов в зависимости от природы составляющих их молекулу диазотиоцианатных фрагментов: толуилендиизоцианат > ксилидендиизоцианат > дициклогексилдиизоцианат > гексаметилендиизоцианат.

Приведенные литературные данные свидетельствуют о том, что наиболее низкая устойчивость к гидролизу должна наблюдаться у полиуретана на основе ТДИ. Дисперсия № 1, синтезированная на основе ТДИ, и по сравнению с дисперсией № 2, полученной с использованием дифенилметандиизоцианата, должна быть более подвержена гидролизу (полиольные цепи у полимеров одинаковые).

Таким образом, на основе анализа литературных данных о взаимосвязи между устойчивостью полимера к гидролизу и его химическим строением, а также результатов исследования свойств полимерных пленок на основе дисперсий № 1 и № 2 был сделан вывод о том, что причиной низкой устойчивости окрасок, полученных с помощью сульфированного полиэфируретана, является пониженная устойчивость к гидролизу полиуретанов на основе ТДИ. Тем не менее, полиуретановые связующие на основе ТДИ представляют для текстильного производства интерес вследствие большей доступности, и меньшей стоимости готового продукта. Более того, как показали дальнейшие исследования, если использовать способность макромолекул полиуретанов «сшиваться», при добавлении в печатные составы «сшивающих» агентов, в роли которых можно использовать соли металлов комплексообразующих и предконденсаты термореактивных смол, можно с помощью сульфосодержащего полиуретана получить окраску с маркировкой «особо прочное крашение», чего не достигают с другими типами связующих без ухудшения грифа напечатанной ткани.

Из таблицы 1 также видно, что образцы напечатанной ткани отличаются по интенсивности окраски. Наиболее яркие окраски формируются с помощью катионактивной дисперсии полиуретана, наименее яркие – при использовании в печатных составах анионактивной дисперсии полиуретана и дисперсии, стабилизированной с помощью поверхностно-активных веществ. В процессе выполнения эксперимента по сравнению и оценке окрасок по интенсивности было отмечено, что этот показатель нестабилен, т.е. в табл. 1 приведены данные по интенсивности окраски, отражающие сравнительную оценку окрасок, сформированных разными типами уретановых связующих. По интенсивности формируемых окрасок по мере снижения показателя уретановые связующие располагаются в следующий ряд: катионактивная дисперсия → дисперсия карбоксилсодержащего полимера → дисперсия сульфосодержащего полиуретана → дисперсия, стабилизированная с помощью ПАВ. Причем, окраски, близкие по интенсивности тем, которые получают с помощью акриловых связующих, формируются печатными составами на основе катионактивной

дисперсии и несколько менее близкие с применением дисперсии карбоксилсодержащего полиуретана.

Снижение интенсивности окрасок, сформированных с помощью сульфосодержащих полиуретанов, отмечалось также визуально.

Анализируя причины особенностей поведения полиуретанов, которые проявляются на показателе интенсивности окраски, мы пришли к выводу, что они обусловлены микрофазовой природой структуры уретановых полимеров. Известно, что для полиуретанов характерно микрофазовое разделение, которое является следствием блоксополимерного характера структуры и наличия в макроцепях участков с резко отличающимися гибкостью и интенсивностью межмолекулярного взаимодействия [11].

Для подтверждения сделанного предположения о влиянии микрофазового разделения полиуретана на интенсивность окраски, исследовали влияние температуры формирования пленок на их оптическую плотность, а также на интенсивность окраски. Исходили из того, что температура влияет на кинетическую подвижность участков цепей макромолекул и межмолекулярное взаимодействие, следовательно будет оказывать влияние на микрофазовую структуру полимера, а соответственно, на степень прозрачности пленки и интенсивность окраски. Поскольку на межмолекулярные взаимодействия активное влияние оказывают ионные группы макроцепей, наличие последних в полимере связующего проявляется на интенсивности окрасок.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно что температура тепловой обработки ткани влияет на интенсивность окраски: со снижением температуры снижается интенсивность окраски.

Таблица 2

**Влияние условий тепловой обработки ткани, напечатанной составами на основе полиуретановых иономеров, на качество печатания (пигмент алый 2СТП)**

| Условия обработки,<br>°С/мин     | Дисперсия и ее влияние на окраску |                  |               |     |                  |               |
|----------------------------------|-----------------------------------|------------------|---------------|-----|------------------|---------------|
|                                  | № 1                               |                  |               | № 2 |                  |               |
|                                  | К/S                               | стирка,<br>баллы | трение, баллы | К/S | стирка,<br>баллы | трение, баллы |
| сушка 80<br>термообработка –     | 4,7                               | 3/3              | 4             | 4,9 | 4/4              | 4-5           |
| сушка 80<br>термообработка 120/5 | 4,8                               | 3/3              | 4             | 4,8 | 4/4              | 4-5           |
| сушка 80<br>термообработка 150/3 | 4,7                               | 3/3              | 4             | 4,8 | 4/4              | 4-5           |
| сушка –<br>термообработка 120/5  | 5,1                               | 3/4              | 4             | 5,5 | 4/5              | 4-5           |
| сушка –<br>термообработка 150/3  | 5,3                               | 3/4              | 4             | 5,9 | 4/5              | 4-5           |

Интенсивность окраски измеряется функцией К/S, где S – степень рассеивания света, которая зависит от наличия микрофазовых неоднородностей структуры полимера и увеличивается с их увеличением.

Со снижением температуры величина К/S уменьшается во всех случаях, причем окраска, сформированная с применением сульфосодержащего полиуретана менее интенсивная. С повышением температуры тепловой обработки напечатанной ткани интенсивность окраски увеличиваются.

Полученные результаты проверены в условиях производства на галантерейной фабрике (г. Киев) (табл. 3). Печатали носовые платки пигментом зеленым фталоцианом ТП и алым 2СТП. Часть напечатанной продукции сушили на воздухе, а часть – при температуре 130° С.

Таблица 3

**Влияние условий сушки ткани на интенсивность окраски**

| Пигмент              | Интенсивность окраски (К/S) при сушке |                               |
|----------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
|                      | на воздухе                            | при температуре 130° С, 4 мин |
| зеленый фталоциан ТП | 4,5                                   | 5,9                           |
| алый 2СТП            | 2,8                                   | 4,3                           |

Производственная проверка подтвердила выводы сделанные относительно влияния условий сушки на интенсивность окраски.

Таким образом, проведенные исследования позволили сделать рекомендации относительно температурного режима тепловой обработки ткани, напечатанной составами на основе уретановых связующих и выбрать связующие, в которых влияние температуры на интенсивность окраски проявляется в меньшей степени.

**Выводы**

1. Показано, что дисперсии сульфосодержащего полиэфируретана обеспечивают получение менее устойчивых окрасок, чем дисперсии карбоксилсодержащего полимера, что особенно проявляется на показателе устойчивости окраски к стиркам.

2. Показатель устойчивости окраски к трению мало зависит от типа ионной группы полимера связующего.

3. Показано, что вследствие способности блоков цепи макромолекул полиуретанов к микрофазовому разделению режим сушки напечатанной ткани оказывает влияние на интенсивность окраски. Снижение температуры сушки обуславливает усиление микрофазового разделения в структуре пленки и обуславливает снижение интенсивности окраски.

4. Отмечено, что вследствие того, что сульфогруппы обуславливают усиление степени микрофазового разделения гибких и жестких блоков полимера, применение сульфосодержащих полиуретанов характеризуется большей потерей интенсивности при снижении температуры сушки по сравнению с применением карбоксилсодержащего полиуретана. Результатом указанной особенности сульфосодержащего полиуретанового иономера являются менее интенсивные окраски по сравнению с эталоном.

### Литература

1. Кричевский Г. Е. Особое место заключительной отделки в химической технологии текстильных материалов / Г. Е. Кричевский // *Текстильная химия*. – 2002. – № 1 (20). – С. 48.
2. Мищенко А. В. Физико-химические аспекты формирования на окрашенном текстильном материале модных эффектов непрозрачными полимерными пленками / А. В. Мищенко // *Теорія і практика сучасного природознавства : матеріали конф. VI Всеукр. наук.-практ. конф., 27 жовт. 2017 р. – Херсон, 2017. – С. 26–29.*
3. Петрова О. В. Новые направления в пигментной печати – модные эффекты / О. В. Петрова // *Текстильная химия*. – 2002. – № 1 (20). – С. 29–35.
4. Греков А. П. Полиуретановые латексы / А. П. Греков, А. Г. Яковенко // *Физикохимия и модификация полимеров : [сб. науч. трудов]*. – К. : Наукова думка, 1987. – С. 100–115.
5. Чумак Л. О. Сульфовмісні полієфіуретани та водні дисперсії на їх основі : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.06 “Хімія високомолекулярних сполук” / Л. О. Чумак. – К., 1995. – 20 с.
6. А. с. 1286604 СССР, МКИ<sup>3</sup> D06P C08L 1/08. Способ получения полиуретановой дисперсии / В.М. Непышневский, Ф. Х. Самигуллин (СССР).
7. А. с. 788693 СССР, МКИ<sup>3</sup> D06P C08L 1/08. Способ получения полиуретановой дисперсии / В.М. Непышневский, Ф. Х. Самигуллин, Р. Р. Сафин (СССР).
8. Мищенко А. В. Использование полиуретановых иономеров в пигментных печатных составах: преимущества и проблемы / А. В. Мищенко // *Текстильная химия*. – 1998. – № 2. – С. 75–80.
9. Лазурин Е. А. Достижения в области получения уретановых латексов / Е. А. Лазурин, В. Т. Самородов, Г. Н. Спиридонова. – М. : ЦНИИ ИТЭИ нефтехим, 1987. – (Серия “Промышленный синтез каучука”. – 67 с.
10. Maempel L. Wabrig PUR-Dispersionen / L. Maempel // *Adhasion*. – 1988. – Vol. 32. – No. 5. – P. 14–18.
11. Дорожкин В. П. Образование, структура и свойства сетчатых полиуретанов / В. П. Дорожкин, П.А. Кирпичников // *Успехи химии*. – 1989. – Т. LVIII, № 3. – С. 521–539.

### References

1. Krichevskiy G. E. Osoboe mesto zaklyuchitelnoj otdelki v khimicheskoy tekhnologii tekstilnykh materialov / G. E. Krichevskiy // *Tekstilnaya khimiya*. – 2002. – № 1 (20). – S. 48.
2. Mishchenko A. V. Fiziko-khimicheskie aspekty formirovaniya na okrashennom tekstilnom materiale modnykh effektov neprozrachnymi polimernymi plenkami / A. V. Mishchenko // *Teoriia i praktika suchasnogo pryrodoznavstva : VI vseukr. nauk.-prakt. konf., 27 zhovt. 2017 r. : materialy konf. – Kherson, 2017. – S. 26–29.*
3. Petrova O. V. Novye napravleniya v pigmentnoy pechati – modnye efekty / O. V. Petrova // *Tekstilnaya khimiya*. – 2002. – № 1 (20). – S. 29–35.
4. Grekov A. P. Poliuretanovye lateksy / A. P. Grekov, A. G. Yakovenko // *Fizikohimiya i modifikatsiya polimerov : [sb. nauch. trudov]*. – K. : Naukova dumka, 1987. – S. 100–115.
5. Chumak L. O. Sulfovmiski poliefiruretany ta vodni dispersii na yikh osnovi : avtoref. dis. na zdobuttia nauk. stupenia kand. khim. nauk : spets. 02.00.06 “Khimiiia vysokomolekuliarnykh spoluk” / L. O. Chumak. – K., 1995. – 20 s.
6. A. s. 1286604 SSSR, MKI<sup>3</sup> D06R S08L 1/08. Sposob polucheniya poliuretanovoy dispersii / V.M. Nepyshnevskiy, F. H. Samigullin (SSSR).
7. A. s. 788693 SSSR, MKI<sup>3</sup> D06R S08L 1/08. Sposob polucheniya poliuretanovoy dispersii / V.M. Nepyshnevskiy, F. H. Samigullin, R. R. Safin (SSSR).
8. Mishchenko A. V. Ispolzovanie poliuretanovykh ionomerov v pigmentnykh pechatnykh sostavakh: preimushhestva i problemy / A. V. Mishchenko // *Tekstilnaya khimiya*. – 1998. – № 2. – S. 75–80.
9. Lazurin E. A. Dostizheniya v oblasti polucheniya uretanovykh lateksov / E. A. Lazurin, V. T. Samorodov, G. N. Spiridonova. – M. : TSNIi ITEI neftekhim, 1987. – (Seriya “Promyshlennyi sintez kauchuka”. – 67 s.
10. Maempel L. Wabrig PUR-Dispersionen / L. Maempel // *Adhasion*. – 1988. – Vol. 32. – No. 5. – P. 14–18.
11. Dorozhkin V. P. Obrazovanie, struktura i svoystva setchatykh poliuretanov / V. P. Dorozhkin, P.A. Kirpichnikov // *Uspekhi khimii*. – 1989. – T. LVIII, № 3. – S. 521–539.

Рецензія/Peer review : 26.03.2018 р.

Надрукована/Printed : 21.05.2018 р.  
Рецензент: д.т.н., проф. Чурсіна Л.А.