

УДК 661.97:667

Применение сверхкритического диоксида углерода в текстильной промышленности

М. Г. Киселёв, Т. Ю. Кумеева, Ю. П. Пуховский

МИХАИЛ ГРИГОРЬЕВИЧ КИСЕЛЁВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник Института химии растворов РАН (ИХР РАН). Область научных интересов: компьютерное моделирование жидких растворов, теория растворов при нормальных и сверхкритических условиях состояния. E-mail mgk@ihnr.polytech.ivanovo.su

ЮРИЙ ПАВЛОВИЧ ПУХОВСКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник ИХР РАН. Область научных интересов: компьютерное моделирование жидких растворов, теория электролитов. E-mail ypp@ihnr.polytech.ivanovo.su

ТАТЬЯНА ЮРЬЕВНА КУМЕЕВА — младший научный сотрудник ИХР РАН. Область научных интересов: текстильная химия, применение сверхкритических технологий в текстильной промышленности. E-mail tvk@ihnr.polytech.ivanovo.su

153045 Иваново, ул. Академическая, д.1, ИХР РАН, тел. (0932)35-18-69.

Среди разнообразных подходов к созданию экологически чистых производств в последние годы особое внимание привлекает возможность использования в различных технологических процессах в качестве рабочей среды сверхкритического диоксида углерода (с.к. CO₂). Диоксид углерода с практической точки зрения удобен прежде всего благодаря сравнительно невысоким значениям параметров критического состояния ($p_c = 7,39$ МПа и $T_c = 31,6$ °С), что в совокупности с относительной инертностью делает использование с.к. CO₂ весьма перспективным. Жидкий и сверхкритический CO₂ является прекрасным растворителем для гидрофобных веществ. В настоящее время в научной литературе уже утвердилось понятие «CO₂-фильные» вещества. Показателем эффективности применения с.к. CO₂ в качестве растворителя служит обилие примеров его использования в процессах экстракции различных продуктов, в частности в пищевой и парфюмерной отраслях промышленности.

Применимость с.к. CO₂ в качестве растворителя в экстракции может быть существенно расширена за счет введения добавок (до 10%) таких как, например метанол, этанол, метилхлорид, гексан, которые способствуют увеличению сольватационной способности неполярного экстрагента. Селективность процесса можно регулировать плотностью с.к. CO₂ [1]. ПАВ, добавленные к флюиду, увеличивают возможность экстракции, в том числе протеинов, благодаря образованию мицеллярных растворов ПАВ в с.к. CO₂ [2, 3]. Наряду с применением с.к. CO₂ как растворителя, он является удобной средой для импрегнации различных веществ в полимеры и пористые тела [4, 5].

Обращение специалистов, работающих в области текстильной химии, к с.к. CO₂ обусловлено гидрофобно-

стью многих объектов, задействованных в производственном процессе (синтетические химические волокна, дисперсные красители, текстильные вспомогательные вещества, загрязнения природных текстильных волокон).

В данной статье предлагается обзор работ (в основном зарубежных исследователей) по изучению процессов подготовки и крашения текстильных волокон в среде сверхкритического диоксида углерода. Большие капиталовложения являются серьезной преградой для развития и внедрения сверхкритических технологий в отечественной текстильной промышленности. Однако высокий уровень отечественной фундаментальной науки в области исследований сверхкритических флюидов дает шанс и текстильной промышленности выйти на лидирующее положение в развитии экологически чистого производства, основанного на использовании с.к. CO₂.

Экстракционные возможности с.к. CO₂ предлагается использовать для облагораживания текстиля [6] вместо перхлорэтилена, при этом загрязняющие вещества после сброса давления в системе осаждаются в виде жидкости или порошка. Как среда с.к. CO₂ позволяет производить импрегнацию в синтетические текстильные материалы практически любых гидрофобных веществ — типа УФ-стабилизаторов, оптических отбеливателей, ароматизаторов. Условия введения этих веществ в волокна из полиэтилентерефталата, полиэфиркетона и полипропилена приводятся в работе [7]. Прочностные свойства импрегнированных волокон по сравнению с необработанными изменяются незначительно. Есть опыт использования с.к. CO₂ в процессах расшлихтовки гидрофобных покрытий типа силиконов, парафинов, воска [8].

Особенно эффективно применение с.к. CO₂ в качестве среды при крашении дисперсными красителями синтетических материалов, причем в этом случае не требуется введения в красильную ванну дополнительных диспергирующих агентов и ПАВ, а низкая вязкость и высокая диффузионная способность флюида обеспечивают более полное внедрение красителя в волокно.

Большой цикл работ посвящен крашению в среде с.к. CO₂ дисперсными красителями волокна из полиэтилентерефталата [9—29]. Для крашения создана лабораторная установка высокого давления, рассчитанная на работу под давлением 50 МПа при 350 °С [45]. Установка включает автоклав (емкость 300 см³) с мешалкой. Подлежащий крашению материал оборачивается вокруг перфорированной стальной трубы, в аппарат вносятся краситель, включается мешалка, автоклав герметично закрывается и при подаче газообразного CO₂ нагревается. Продолжительность крашения определяется типом красителя и составляет от 5 до 20 мин. Чтобы увеличить выбираемость красителя и избежать осаждения его избытка на поверхности материала, рекомендуется производить сброс давления постепенно, с определенным шагом. Оптимальным является следующий режим крашения: 10 мин при 130 °С и 40 мин при 100 °С, давление 30 МПа. При этих условиях крашения выбираемость красителя достигает 98%, выход красителя в волокно составляет около 20 мкмоль/г материала, причем за период крашения менее 1 мин при 100 °С выход красителя в волокно равен 6 мкмоль/г материала.

В работе [11] показано, что крашение может быть осуществлено при давлениях, превышающих 18 МПа, уровень окрашиваемости быстро увеличивается с возрастанием давления. В [12] проанализированы условия существования с.к. CO₂ и фазовые *p, T*-диаграммы, выбраны оптимальные условия крашения. В новых красильных системах оба параметра — давление и температура легко регулируются (предпочтительнее давление), что важно для получения хороших результатов. При прочих постоянных рабочих параметрах (количество красителя, продолжительность стадий сжатия газа, крашения, расширения газа) варьирование давления и температуры, а также величины шага при снятии давления и температуры дает возможность получать различные оттенки окраски полиэтилентерефталатной ткани. Отмечается прекрасная ровнота окраски на полиэфирных и полиамидных материалах [13].

В сравнительных экспериментах крашения в среде с.к. CO₂ (80 °С, 30 мин) и в воде (120 °С, 60 мин, наличие диспергатора) с использованием трех дисперсных азокрасителей получен одинаковый выход красителя в волокно, прочностные характеристики окрасок также одинаковы [14]. Сорбция красителей волокном имеет область насыщения при давлениях 23,8 МПа (для 80 и 100 °С).

В [15] изучались процессы чистки и крашения полиэтилентерефталатного волокна в сверхкритической среде. Показано, что удаление масел предельных углеводов превышает 99% в рабочих условиях обработки 40—120 °С, 9,6—35 МПа. Определен единый режим сорбции для трех дисперсных красителей: синего 79, желтого 119, красного 153. Скорость сорбции коррелирует с растворимостью красителей в с.к. CO₂ и

уменьшается в указанном ряду красителей. Такие же результаты относительно сорбции и выхода красителя в волокно получены при изучении крашения полиэтилентерефталатного волокна азокрасителем дисперсный красный с добавками других красителей, имеющих близкую температуру плавления на воздухе, но эти соединения по-разному ведут себя в средах с.к. CO₂ и водной. Введение их при крашении в среде с.к. CO₂ позволяет предотвратить агломерацию молекул красителя, что показали исследования методом сканирующей электронной микроскопии [16].

Скорость сорбции красителя волокном может быть увеличена при модификации CO₂-среды, например, добавкой малых количеств ацетона обеспечивают рост скорости сорбции красителя в 2—5 раз [17].

Выход красителя в волокно удается повысить путем модификации волокна. Так, при крашении термически стабилизированного полиэтилентерефталата, модифицированного *N,N*-диметилакриламидом, выбираемость красителя волокном в среднем оказалась выше в 3,8 раза по сравнению с крашением исходного, необработанного волокна [18].

С помощью «плёночно-роликового метода» [19], определены коэффициенты диффузии двух дисперсных красителей в полиэтилентерефталатных пленках при температурах 90 и 100 °С и давлении 22—25 МПа. Анализируя результаты сверхкритического крашения в сравнении с традиционным процессом [20], авторы объясняют выигрыш скорости диффузии красителя при импрегнации полимерного волокна в с.к. CO₂ пластифицирующим действием растворителя на полимер. Показано, что интересные возможности дает введение в растворитель подходящих модификаторов (например, этанола). Для определения коэффициента диффузии красителя предлагается новый экспериментальный метод, основанный на гравиметрических измерениях массопереноса с одновременным исследованием процесса набухания [21]. Набухание полиэтилентерефталата сравнивают с поведением полимера (бисфенол А поликарбоната) в стеклообразном состоянии. Приводится спектр данных по сорбции из среды с.к. CO₂ различных типов дисперсных красителей полимерными матрицами и определены коэффициенты диффузии расчетом по классической диффузионной модели цилиндрических твердых тел.

В рамках работ по изучению процесса крашения в новых условиях проводятся исследования структуры волокна после его обработки. Так, в [7, 8] указывается, что характеристики растяжения полиэтилентерефталатного волокна после крашения в сверхкритической среде изменяются незначительно. Наиболее полно морфология полиэфирного волокна, подвергнутого обработке, изучена М. Древшом [22, 23] с использованием методов оптического двойного лучепреломления, термического анализа, сканирующей электронной микроскопии. Установлено изменение морфологии поверхности волокна (увеличение миграции олигомеров), из чего следует, что флюид способен проникать в некристаллические структуры волокна. Этот вывод подтверждается изменением температуры стеклования. Отмечаются существенные различия в свойствах волокна, подвергнувшегося высокотемпературной обработке в свободном и натянутом состояниях. В целом эти различия обусловлены уменьшением ориентации кристалли-

* Здесь и далее марки красителей указаны по «Colour Index».

ческих областей при повышении температуры обработки для образцов в свободном состоянии и увеличением ориентации кристаллитов в случае натянутых образцов.

Для изучения кристалличности полиэтилентерефталатной микрофибриллярной нити применен метод широкоугольного рентгеновского рассеяния [24]. Образцы, обработанные при 80, 120, 130, 150 °С и давлениях 10, 25, 40 МПа в течение 10—60 мин, показали увеличение общей кристалличности волокна за счет образования новых кристаллических областей при высокой температуре, которая является более действенным фактором по сравнению с давлением и средой. Увеличение размера кристаллических областей предполагает, что новые кристаллиты должны быть мельче и менее совершенны. Результаты электронно-микроскопических исследований дают основание заключить, что олигомеры из внутреннего объема волокна выталкиваются при таких давлениях на поверхность, в результате на их месте образуются микропустоты. Все эти изменения обусловлены высокой микрофибриллярностью исследованных полиэтилентерефталатных образцов. В работе [25] получен высокий выход красителя дисперсного синего 60 в кристаллической области полиэтилентерефталата при сверхкритическом крашении (электронно-микроскопический анализ и измерение соотношения размеров поперечных срезов волокна).

Имеются данные по кинетике сорбции красителей из с.к. CO₂ в аморфный и частично кристаллический полиэфир (исследования методом ближней ИК-спектроскопии), а также изучен эффект воздействия на кристалличность полимера сверхкритического CO₂ [26, 27]. При температурах 28 и 50 °С кристалличность начинает возрастать при давлениях выше 17,5 МПа. При тех же давлениях и температуре 0 °С случаев повышения кристалличности не обнаружено.

Результаты исследования кристалличности волокнообразующего полимера в среде с.к. CO₂ методом ЯМР-спектроскопии [28] согласуются с данными, полученными методом широкоугольного рентгеновского рассеяния. Изучался полиэтилентерефталат с содержанием кристаллических областей от 0 до 62%. Показано, что при обработке в с.к. CO₂ степень кристалличности может быть повышена весьма существенно.

Итак, в с.к. CO₂ по сравнению с воздействием горячего воздуха облегчаются температурные условия кристаллизации полиэтилентерефталата, а температура стеклования полимера понижается, но благодаря пластифицирующему действию с.к. CO₂ можно снизить температуру крашения без ухудшения показателей стойкости окраски (в сравнении с водным крашением). Возможность снижения температуры крашения в среде с.к. CO₂ исследована Белтреймом с соавт. [29]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерены температуры второго эндотермического пика для различных температур обработки полиэтилентерефталата. Эта температура в зависимости от температуры обработки полимера по обоим способам возрастает с одинаковой скоростью, при этом температура стеклования снижается при обработке в с.к. CO₂ примерно на 70—80 °С. Степень кристалличности полимера в случае с.к. CO₂-обработки при 40—90 °С имеет более низкие значения. При этих температурах выход красителя составил от 0,5 до 7,5 г/кг материала, а усадка волокна соответствует таковой при обработке в горячем

воздухе (120—165 °С). Изучение воздействий низкотемпературных сверхкритических сред еще раз подтверждает возможность импрегнации в волокно термолabileльных компонентов.

Есть сообщения [10] об успешных экспериментах по крашению коммерческих образцов ди- и триацетата целлюлозы, полиамидных и полиолефиновых волокон. При крашении высококристаллических полиолефиновых волокон (полиэтилен, полипропилен) возникают сложности, связанные с высокой степенью кристалличности полимера. При добавлении в среду с.к. CO₂ модификатора (толуол), выход красителя в волокно повышается, при этом последующее удаление модификатора не представляется сложным.

Изучение термогравиметрическим методом [30] механических свойств ряда полиолефиновых волокон после крашения в с.к. CO₂ показало, что при температуре выше 100 °С усадку дают в основном полипропиленовые волокна, ее значения превышают полученные при традиционной обработке (0,1 МПа). В изотермических условиях обработки усадка полипропиленового моноволокна при давлении до 1 МПа невелика, но значительно увеличивается при приближении к давлению 28 МПа. В изобарических условиях (28 МПа) усадка проявляется, начиная с 60 °С, и максимальна при 90—100 °С. Степень усадки составляет 11—12%. Увеличение удлинения отмечено только для полиолефиновых волокон с низкой степенью кристалличности: для моноволокна полипропилена приблизительно 15% и для полиэтилена — 13%. Кроме того, поскольку флюид CO₂ способен проникать в гидрофобные полиолефиновые волокна, образуя «квазипримеси», наблюдается изменение температуры плавления полимера.

Разные типы дисперсных красителей при крашении полиолефиновых волокон в среде с.к. CO₂ при 28 МПа дают окраски, различающиеся по прочности [31, 32]. По интенсивности сообщаемой окраски дисперсные азокрасители значительно уступают бензоазо- или антрахиноновым красителям. Для полипропиленового волокна наивысшие показатели прочности окраски достигаются при крашении нафтилазокрасителями, в случае волокон из полиэтилена и полипропилена прочность окраски ниже. Высокая прочность окраски (5 баллов) обусловлена чисто гидрофобными взаимодействиями между полиолефиновыми волокнами и красителем в с.к. CO₂; для сравнения укажем, что при крашении сублимационным методом устойчивость окраски составляет 3—4 балла. Как показали электронно-микроскопические исследования, при крашении диффузия красителя из с.к. CO₂ в полипропиленовое волокно преобладает над совместимостью между красителем и CO₂ [33]. Методом рентгеновского двойного лучепреломления установлено, что CO₂ делает молекулярные цепи более подвижными, и это приводит к увеличению окрашиваемости волокна. Кроме того, для полипропиленового волокна не обнаружено повреждения его структуры вследствие крашения при 100 °С (механический тест и дифференциальная сканирующая калориметрия).

Крашение в с.к. CO₂ гидрофобных материалов является прямым процессом. Поэтому крашение гидрофильных волокон (хлопок, шерсть), которые составляют большую часть текстильного производства, гидрофобными красителями, имеющими высокую растворимость

в с.к. CO₂, затруднительно. Есть два пути решения этой проблемы — синтез новых красителей, имеющих достаточную растворимость в с.к. CO₂ и одновременно обладающих сродством к гидрофильному субстрату, или модифицирование поверхности волокна.

В работе [34] для крашения хлопка и шерсти реализован принцип, аналогичный процессу цветной печати пастами с красящим компонентом смесовых хлопкополиэфирных тканей. В присутствии препарата Glyezin CD (производное полиэфира) дисперсный краситель растворяется, хлопковое волокно набухает и появляется возможность для проникновения красителя в структуру волокна. Образцы шерсти и хлопка окрашивали таким методом с использованием дисперсного красителя, шерсть обрабатывали в течение 1 ч при 100 °С и 25 МПа. Наилучший выход в волокно показал антрахиноновый краситель DTNW11. Экстракция красителя в водно-пиридиновую смесь с окрашенных образцов после промывки показала следующее содержание красителя в волокне: 13,1 мкмоль/г шерсти и 38,7 мкмоль/г хлопка.

Технология крашения шерсти в среде с.к. CO₂ развивается в основном по пути подбора и создания специальных красящих веществ, обеспечивающих высокие показатели прочности окраски [35]. Хорошие результаты дают протравные красители, обладающие хелатообразующими свойствами, такие как 2-нитрозо-1-нафтол (протравной коричневый), 5-(4-аминофенилазо)салициловая кислота (протравной желтый 12) [36]. Увеличить растворимость гидрофобных соединений и их выход в шерстяное волокно позволяют добавки к с.к. CO₂ модификаторов (вода, метанол, ацетон) [35]. Хорошую сорбционную емкость шерсти в среде с.к. CO₂ подтверждают результаты экспериментов по сверхкритической экстракции с сорбцией на шерстяном фильтре органических шламов, пестицидов, сельскохозяйственных удобрений [37]. Подобный прием применяется также для синтетических материалов [38] и хлопка [39].

Кроме применения агентов, способствующих набуханию волокна, по отношению к хлопку опробовано воздействие модификаторов, в частности, акрилсодержащих продуктов, придающих целлюлозному волокну гидрофобные свойства за счет ковалентного связывания реакционноспособных групп волокна с акрильными остатками. С этой целью была проведена обработка целлюлозного волокна бензоилхлоридом. Хлопок сначала «наполняли» раствором NaOH, затем проводили реакцию щелочной активации с бензоилхлоридом [40]. Предложен также способ бензоилирования бензоилтиогликолятом натрия, водорастворимым бензоилирующим агентом [41]. Этот реагент проще в использовании, чем бензоилхлорид. Модифицированные волокна хлопка окрашивали в среде с.к. CO₂ дисперсными красителями APAN (1-(4-аминофенилазо)-2-нафтол) и DY82 (дисперсный желтый 82) при 100 °С и 30 МПа. Для сравнительной оценки проводили крашение полиэфирного волокна и немодифицированного хлопка в тех же условиях. До и после промывки определяли интенсивность окраски образцов. Высокий цветовой выход и прочность к стирке окраски дисперсного азокрасителя получены для хлопкового волокна, модифицированного бензоилхлоридом. Степень фиксации красителя достигает 85—100 %. Цветовой выход для волокна, модифицированного бензоилтиогликолятом, ниже, прочность

окраски к стирке хуже, степень фиксации красителя составляет 35—65 %. Авторы связывают такие результаты крашения с различием привеса волокна при модификации. В случае бензоилтиогликолята привес равен всего 8,8 %. Известно, что для окрашиваемости ацилированной шерсти дисперсными красителями из водной среды достаточно 12—13 % привеса.

Результаты крашения для обеих модификаций хлопка превосходят соответствующие показатели для немодифицированного хлопка. Для полиэфирного волокна (полиэтилентерефталат) получены хорошие результаты (степень фиксации красителя 80—98 %), но цветовые соотношения, достигаемые при использовании обоих указанных красителей, выше в случае хлопка, модифицированного бензоилхлоридом. Это объясняется тем, что процесс крашения полиэтилентерефталата требует более высоких температур (130 °С), чем принятые температурные условия в этом эксперименте (100 °С). Кроме того, в среде с.к. CO₂ краситель DY 82 вообще дает окраску меньшей интенсивности, чем краситель APAN. Это связано с меньшей растворимостью DY 82 в сверхкритическом CO₂ при 100 °С и 30 МПа, чем APAN [42].

Выход дисперсного красителя в хлопчатобумажное волокно удается увеличить, если проводить предобработку волокна в полиэтиленгликоле, который является пластифицирующим агентом для целлюлозы [43]. В этом случае при крашении в среде с.к. CO₂ рекомендуется в дисперсный краситель включать кристаллический бензамид. Наилучшие результаты были получены при использовании полиэтиленгликоля марки ПЭГ 400 и красителя дисперсного синего 56 с бензамидом. При крашении природным красителем желтым 27, полученным сверхкритической экстракцией из растительного сырья, прочностные характеристики окраски повышаются при введении в краситель бензамида.

Процесс крашения в новой среде при высоких значениях рабочих параметров требует специального подбора красителей. Большой цикл работ посвящен изучению свойств красителей в среде нового растворителя [42, 44—45]. Так, в [44] по результатам исследования пяти дисперсных красителей — двух азо- и трех антрахиноновых — делается вывод о лучшей растворимости последних. В работе [47] подробно проанализирована растворимость большого круга красителей в зависимости от структуры молекул красителя (наличие заместителей различных типов, внутри- и межмолекулярных водородных связей). Установлено, что с повышением плотности флюида растворимость красителей всех типов возрастает. Авторы работ [44, 48, 49, 52] указывают на хорошую корреляцию экспериментальных значений растворимостей со значениями, полученными из эмпирических и полуэмпирических зависимостей. Как и для процесса водного крашения, не обнаружено прямой корреляции между растворимостью красителей и окрашиваемостью для полиэтилентерефталатных волокон в с.к. CO₂ [35].

Целесообразность проведения технологических процессов в сверхкритических средах должна оцениваться в каждом конкретном случае с учетом требуемого оборудования. Что касается внедрения в текстильную промышленность процесса крашения в среде с.к. CO₂, то первые шаги в этом направлении уже сделаны. Фирмой «Jasrag» создана промышленная установка для крашения в с.к. CO₂ [56]. Проведение крашения на этой уста-

новке обеспечивает степень выбираемости красителя более 98 %, потери циркулирующего CO₂ составляют 2—5 %. При этом достигается экономия воды в 40—80 л/кг окрашиваемого материала, и, что особенно важно, исключается необходимость очистки сточных вод. В Германии осуществляется крашение текстильных аксессуаров из полимерных материалов (полиэтилентерефталат, полиамид), например, одновременное окрашивание «зубцов» и текстильной основы застежки «молния» [11, 57].

В завершение статьи отметим, что в будущем технологии, основанные на применении сверхкритического диоксида углерода, несомненно займут должное место в различных отраслях промышленности. Перспективность этого направления доказана уже самым фактом высокой исследовательской активности разработчиков сверхкритических технологий. Относительно перспектив использования сверхкритического диоксида углерода в текстильном производстве можно с уверенностью сказать, что этот принцип является одним из основополагающих для создания экологически чистых технологий как для крашения волокон и тканей, так и для производства синтетических волокон. Разработанные технологии уже есть, осталось лишь вложить капиталовложения для реализации промышленного производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Maojrs R.* LC AND GC, 1991, v. 9, № 2, p. 78, 80, 84, 86.
2. *Beckman E.* Science, 1996, v. 271, № 5249, p. 613—614.
3. *Kaiser J.* Ibid., 1996, v. 274, № 5295, p. 2013.
4. *Соболь Э.Н., Баграшвили В.Н., Попов В.К. и др.* Ж. физ. химии, 1998, т. 72, № 1, с. 23—26.
5. *Macnaughton S.J., Kikic I., Rovedo G. e. a.* J. Chem. Eng. Data, 1995, v. 40, p. 593—597.
6. *Gebert B., Knittel D., Schollmeyer E.* Melliand Textilber, 1993, Bd. 74, № 2, S. 151—152.
7. *Gebert B., Knittel D., Schollmeyer E.* 1997, v. 47, p. 46, 48.
8. *Knittel D., Buschmann H.-J., Poulakis K. e. a.* Textilveredlung, 1991, Bd. 26, № 6, S. 192—194.
9. *Saus W., Knittel D., Schollmeyer E.* Text. Praxis., 1992, v. 47, p. 1052—1054.
10. *Knittel D., Saus W., Schollmeyer E.* J. Text. Inst., 1993, v. 84, № 4, p. 534—552.
11. *Saus W., Knittel D., Schollmeyer E.* Text. Res. J., 1993, v. 63, p. 135—142.
12. *Knittel D., Saus W., Schollmeyer E.* Ynterhat. Text. Dyeing, Print., Finish., 1993, v. 39, № 1, p. 20—22.
13. *Knittel D., Saus W., Hogr S., Schollmeyer E.* Melliand Textilber, 1994, Bd. 5, S. 388, 391.
14. *Giorgi M., Cadoni E., Maricca D., Piras A.* Dyes and Pigments, 2000, v. 45, p. 75—79.
15. *Wang C., Lin W. J.* Chem. Eng. Japan, 2001, v. 34, № 2, p. 244.
16. *Bach E., Cleve E., Schollmeyer E., Rucker A.* Color. Technology, 2001, v. 117, № 1, p. 13—18.
17. *Chang K., Bae H., Shim J.* Korean J. Chem. Eng., 1996, v. 13, № 3, p. 310—316.
18. *Santos W., Porto M., Muniz E. e. a.* J. Supercrit. Fluids, 2001, v. 19, № 2, p. 177—185.
19. *Sicardi S., Manna L., Banchemo M.* Ibid., 2000, v. 17, № 2, p. 187—194.
20. *Sicardi S., Manna L., Banchemo M.* Ind. Eng. Chem. Res., 2000, v. 39, № 12, p. 4707—4713.
21. *Schnitzler J., Eggert R.* J. Supercrit. Fluid., 1999, v. 16, № 1, p. 81—92.
22. *Drews M., Jordan C.* AATCC, Book of Paper. USA, p. 261—272.
23. *Drews M., Jordan C.* Textile chemist. and colorist., 1998, v. 30, № 6, p. 13—20.
24. *Sfiligoj M., Zipper P.* Colloid Polim. Sci., 1998, v. 276, p. 144—151.
25. *Watanabe H., Aoyama S., Suzuki T. e. a.* Sen-I Gakkaishi, 1999, v. 55, № 4, p. 187—193.
26. *Kazarian S., Brantley N., Eckert C.* Vibrational Spectr., 1999, v. 19, p. 277—283.
27. *Brantley N., Kazarian S., Eckert C. J.* Appl. Polym. Sci., 2000, v. 77, № 4, p. 764—775.
28. *Bai S., HU J., Pugmire R., Grant D. e. a.* Macromol., 1998, v. 31, № 26, p. 9238—9246.
29. *Beltrame P., Castelli A., Selli E. e. a.* Dyes and Pigments, 1998, v. 39, № 1, p. 35—47.
30. *Shien Y., Su J., Manivannan G. e. a.* J. Appl. Polym. Sci., 1996, v. 59, № 4, p. 695—705.
31. *Bach E., Cleve E., Schollmeyer E.* J. Text. Ins., 1998, v. 89, № 4, p. 647—656.
32. *Bach E., Cleve E., Schollmeyer E.* Ibid., 1998, v. 89, № 4, p. 657—668.
33. *Liao S., Chang P., Lin Y. J.* Polym. Res.-Taiwan, 2000, v. 7, № 3, p. 155—159.
34. *Gebert B., Saus W., Knittel D. e. a.* Textile Res. J., 1994, v. 64, № 7, p. 371—374.
35. *Schafer K., Giehl A., Giessmann M., Hocker H.* 18 IEFATCC Congress 1999, Copenhagen, 8—10 Sept.
36. *Gusel B., Akgerman A. J.* Supercrit. Fluids, 2000, v. 18, № 3, p. 247—252.
37. *Palet D.* Ing. Quim., 2000, № 17, p. 45—52.
38. *Drews M., Ivey K., Lam C.* Textile Chemist and colorist, 1993, v. 26, № 10, p. 29—32.
39. *Beck K., Moore L.* Ibid., 1997, v. 29, № 8, p. 66—70.
40. *Ozcan A., Clifford A., Bartle K., Lewis D.* Dyes and Pygments, 1998, v. 36, p. 103—110.
41. *Ozcan A., Clifford A., Bartle K. e. a.* J.S.D.C., 1998, v. 114, p. 169—173.
42. *Ozcan A., Clifford A., Bartle K., Lewis D. J.* Chem. Eng. Data, 1997, v. 42, № 3, p. 590—592.
43. *Beltram P., Castelli A., Selli E. e. a.* Dyes and Pygments, 1998, v. 39, № 4, p. 335—340.
44. *Juonng S., Ioo K.-P.* J. Chem. Eng. Data, 1998, v. 43, № 1, p. 9—12.
45. *Gusel B., Akgerman A.* Ibid., 1999, v. 44, № 1, p. 83—85.
46. *Swidersky P., Tuma D., Schneider G. J.* Supercrit. Fluids, 1996, v. 9, № 1, p. 12—18.
47. *Draper S., Montero G., Smith B., Beck K.* Dyes and Pygments, 2000, v. 45, № 3, p. 177—183.
48. *Sung H., Shim J. J.* Chem. Eng. Data, 1999, v. 44, № 5, p. 985—989.
49. *Lee J., Min J., Bae H.* Ibid., 1999, № 4, p. 684—687.
50. *Tuma D., Schneider G. J.* Supercr. Fluids, 1998, v. 13, № 1—3, p. 37—42.
51. *Juonng S., Shin H., Park Y., Yoo K.* Korean J. Chem. Eng., 1998, v. 15, № 1, p. 78—84.
52. *Lee J., Park M., Bae H.* Fluid Phase Equilibr., 2001, v. 179, № 1—2, p. 385—390.
53. *Wagner B., Kautz C., Schneider G.* Ibid., 1999, v. 160, p. 707.
54. *Lee J., Park M., Bae H.* Ibid., 2000, v. 173, p. 277—284.
55. *Tusek L., Golob V., Knez Z.* 18 IEFATCC Congress 1999, Copenhagen, 8—10 Sept.
56. *Text.-Prax. int.*, 1991, v. 46, № 12, p. 1322, 1271.
57. *Knittel D., Saus W., Schollmeyer E.* Indian J. Fibre Text. Res., 1997, v. 22, № 3, p. 184—189.