

САРИБЕКОВА Ю.Г.

**МОДИФИКАЦИЯ ШЕРСТЯНЫХ ВОЛОКОН
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИЕЙ**

Монография

**Херсон
Издатель Гринь Д.С.
2015**

Рецензенты:

Здоренко Валерий Георгиевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры автоматизации и компьютерных систем Киевского национального университета технологий и дизайна;

Приймак Александр Викторович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры теплотехники Киевского национального университета строительства и архитектуры;

Параска Георгий Борисович, доктор технических наук, профессор, проректор по научной работе Хмельницкого национального университета.

*Рекомендовано в печать Ученым советом
Херсонского национального технического университета
(протокол №4 от 17 марта 2015 г.)*

Сарибекова Ю.Г.

Модификация шерстяных волокон электроразрядной нелинейной объемной кавитацией / Ю.Г. Сарибекова. – Херсон: Издательство Гринь Д.С., 2015. – 189 с.

Монография посвящена разработке научных основ модификации шерстяных волокон с использованием электроразрядной нелинейной объемной кавитации.

В монографии научно-обосновано, что модификация шерстяного волокна под действием основных факторов электроразрядной нелинейной объемной кавитации происходит вследствие изменения поверхности и надмолекулярной структуры волокна, а также путем изменения его химических свойств. На основе теоретических и экспериментальных исследований установлено, что за счет действующих факторов электроразрядной нелинейной объемной кавитации, возможно получить волокно с улучшенными физико-механическими, геометрическими, технологическими, сорбционными и химическими свойствами. Доказано, что использование такого волокна положительно повлияет на физико-механические свойства текстильных материалов не только при дальнейшей обработке, но и в процессе эксплуатации готовых изделий.

Монография представляет научный и практический интерес для научных работников и специалистов отделочных производств, преподавателей, аспирантов и студентов, изучающих химическую технологию волокнистых материалов.

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ДХИЦК – дихлоризоциануровая кислота;

ИК – инфракрасный;

КМК – клеточно-мембранный комплекс;

КПД – коэффициент полезного действия;

МГР – мочевино-гидросульфитный реагент;

ПАВ – поверхностно-активное вещество;

ПОШ – первичная обработка шерсти;

ТВВ – текстильно-вспомогательные вещества;

ТГК – термогравикалориметрия;

ЭГЭ – электрогидравлический эффект;

ЭРНОК – электроразрядная нелинейная объемная кавитация.

ВВЕДЕНИЕ

Шерстяное волокно является востребованным сырьем для текстильной промышленности, это, в первую очередь, связано с его высокими теплозащитными свойствами, гигроскопичностью, эластичностью, высокой способностью к окрашиванию, и в тоже время, длительному непромоканию при повышенной способности к сорбированию влаги, что выгодно отличает шерсть от хлопка, льна и всех других натуральных волокон.

Благодаря своей уникальной химической и физико-химической структуре шерсть является идеальным сырьем для изготовления широкого ассортимента текстильных материалов – от самых легких и тонких камвольных тканей до очень тяжелых ковров и плотных фетров.

Доля шерсти в объеме мирового производства текстильных волокон составляет около 5%, в то время как доход от реализации готовых текстильных материалов и изделий из шерсти в 15 раз превышает ее себестоимость [1, 2]. Поэтому для решения важнейших социальных проблем, государству выгодно развитие производств шерстяной промышленности.

Эффективное функционирование шерстяной промышленности Украины, определяется, в первую очередь, состоянием отечественной сырьевой базы. Значительное снижение объемов производства шерсти в конце XX столетия, связанное с резким падением поголовья овец, способствовало нарушению целостности технологической цепочки обработки волокна, а, следовательно, и полному упадку производств шерстяной промышленности Украины, которая в основном была ориентирована на отечественное сырье. Начиная с 2000 г. наметилась стойкая тенденция увеличения производства шерсти, обусловленная возрождением и появлением овцеводческих ферм средне- и крупнотоварного производства, а также разведением овец в домашних хозяйствах [3].

Необходимым условием выхода современных отечественных текстильных предприятий на европейский уровень является выпуск

конкурентоспособной продукции с минимальной себестоимостью и высоким качеством.

На сегодняшний день мытое шерстяное волокно отечественного производства является неконкурентоспособным даже в Украине. Применение оборудования, установленного в середине прошлого века, отсутствие капиталовложений и новых эффективных технологий, значительная энерго- и материалоемкость процесса повышающие себестоимость продукции, привели к тому, что текстильные производства вынуждены импортировать шерсть. Известно, что одним из ключевых факторов экономической и политической независимости любой страны является устойчивое развитие собственной сырьевой базы. В связи с этим приобретает особую важность решение проблемы связанной с выпуском отечественного шерстяного волокна с улучшенными технологическими и эксплуатационными свойствами в процессах текстильного производства.

Основные технологические и потребительские свойства шерсти (смачивание, скорость диффузии красителей, способность к нежелательным усадке и сваливанию, потеря прочности при значительном удлинении), которые имеют важное значение не только в процессе эксплуатации, но и в процессе обработки, обусловлены строением поверхности шерстяного волокна – кутикулы – гидрофобного чешуйчатого слоя. Направленное изменение поверхности волокна с максимальным сохранением его природных свойств, по своей сути, является модификацией волокна и может служить действенным путем для улучшения целого ряда эксплуатационных свойств готовых изделий.

Модификация волокон в процессе производства текстильных материалов позволяет при минимальных затратах предавать шерстяным материалам как стабильные, так и временные новые свойства, которые улучшают их способность к переработке и повышают привлекательность для потребителей. Также преимуществом проведения модификации волокнистых материалов в процессах их переработки является возможность использования базового

оборудования с незначительной модернизацией отдельных узлов и выпуска материалов с улучшенными свойствами в малых объемах, что важно для реализации ассортиментной политики современных предприятий.

На сегодняшний день процесс модификации шерстяного волокна проводят химическими, биохимическими или физическими способами. Если раньше наиболее широкое применение в промышленности находили химические способы обработки, то в последние годы больше внимания уделяется биологическим и физическим способам воздействия на волокно.

В настоящее время одним из перспективных направлений модификации поверхности волокон признаются процессы, основанные на применении электрофизических воздействий, как наиболее эффективные, экономичные и экологически безопасные. К таким процессам относится высоковольтный электрический импульсный разряд в жидкости, сопровождающийся возникновением электроразрядной нелинейной объемной кавитации (ЭРНОК). Несмотря на то, что исследования, проведенные в Херсонском национальном техническом университете, показали принципиальную возможность применения электроразрядного воздействия в технологических процессах промывки и крашения шерстяного волокна, отсутствие теоретического обоснования закономерностей влияния ЭРНОК на состояние среды и обрабатываемый текстильный материал не позволяет широко применять этот способ в текстильной промышленности, что обуславливает актуальность разработки научных основ модификации шерстяного волокна с применением ЭРНОК.

Комплексный анализ результатов современных теоретических исследований в области модификации шерстяного волокна, с учетом практического опыта отечественных и зарубежных ученых (Юткин Л.А., Витенько Т.Н., Шевчук Л.И., Малюшевский П.П., Промтов М.А., Садова С.Ф., Абдуллин И.Ш. и др.) по разработке и применению новых электрофизических способов обработки материалов, подтверждают

актуальность выбранного направления исследования и позволяют определить его главную концепцию: **формирование комплекса улучшенных технологических и эксплуатационных свойств шерстяного волокна возможно с применением электроразрядного воздействия путем изменения поверхности и внутренней структуры кератина шерсти за счет основных действующих факторов ЭРНОК.**

В современных экономических условиях проблема обеспечения сырьем отечественных текстильных предприятий, особенно шерстеперерабатывающих, является весьма актуальной. В связи с этим вопрос получения качественного шерстяного волокна занимает значительное место в научных трудах ученых-текстильщиков Украины и других стран. Хотя существует ряд способов получения модифицированной шерсти, однако они не всегда соответствуют требованиям конкретного предприятия и планируемого ассортимента с технических, экологических и экономических соображений. Поэтому разработка новых способов получения качественного шерстяного волокна является одной из важнейших задач текстильной отрасли. Ее решение позволит улучшить качество и расширить ассортимент тканей и других изделий, выпускаемых на отечественных предприятиях.

Повышение качества шерстяного волокна непосредственно связано с проблемами количественной оценки параметров технологического процесса и выбора наиболее рационального варианта его осуществления.

В связи с этим главной целью исследований является создание научно-обоснованной теории направленной модификации шерстяного волокна под влиянием ЭРНОК для получения высококачественной конкурентоспособной шерсти, обладающей улучшенными физико-механическими свойствами. Для решения этой важной научно-практической проблемы необходимо:

- проанализировать современное состояние теории и практики получения модифицированного шерстяного волокна;
- теоретически и экспериментально обосновать научную гипотезу

получения модифицированных волокон с помощью ЭРНОК;

- изучить влияние действующих факторов электроразрядной обработки на физико-механические и технологические свойства шерстяного волокна;

- исследовать состояние надмолекулярной и капиллярно-поровой структуры шерсти под воздействием электроразрядной нелинейной объемной кавитации;

- изучить химические свойства шерстяного волокна, подвергнутого электроразрядной обработке;

- на основе изучения влияния действующих факторов электроразрядной обработки на свойства шерсти предложить механизм модификации шерстяного волокна.

РАЗДЕЛ 1

ШЕРСТЬ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

1.1. Состояние сырьевой базы шерстяной промышленности в мире и в Украине: проблемы и перспективы

Одним из ключевых факторов стабильного развития шерстяной текстильной промышленности является наличие и устойчивое расширение отечественной сырьевой базы производства натуральной шерсти. Доля шерсти в структуре мирового производства текстильных волокон составляет 5%, в то время как валовой доход от реализации готовой продукции, вырабатываемой из шерсти, в 15 раз превышает ее себестоимость и обеспечивает функционирование практически всех отраслей, удовлетворяя потребности населения в одежде и товарах первой необходимости [1].

1.1.1. Производство шерсти в мире. Объем мирового экспорта шерсти определяется наличием ее ресурсов в семи главных шерстепроизводящих странах – Австралии, Новой Зеландии, Китае, Аргентине, Уругвае, ЮАР и Великобритании.

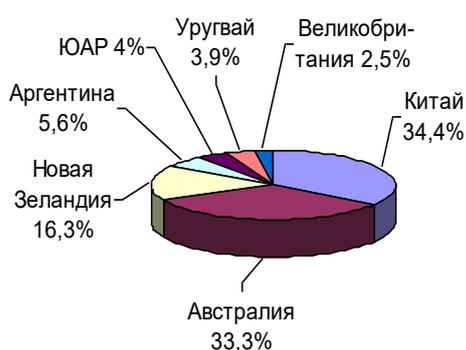


Рис. 1.1. Доля основных стран-производителей невыттой шерсти

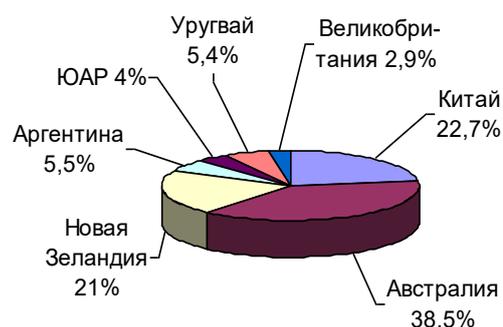


Рис. 1.2. Доля основных стран-производителей выттой шерсти

Исторически сложилось, что мировыми лидерами по производству

шерсти являются Австралия и Новая Зеландия (рис. 1.1 и 1.2), на долю которых приходится почти 50% производимой в мире шерсти.

Однако уже в начале XXI века к лидерам Тихоокеанского рынка шерсти присоединяется Китай. Так, в 2001 г. доля Китая в мировом импорте шерсти составила 27%, а в 2010 г. – 34% [2-5]. Об этом также свидетельствуют данные, представленные в табл. 1.1, которые характеризуют производство шерсти в мире в 2009-2014 гг. [2, 4-9].

Таблица 1.1

Производство невыттой шерсти (тыс. т) в мире на 2009-2014 гг.

Страны	Годы					
	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Австралия	435,7	428,2	420,9	417,9	441,8	410,6
Китай	405,5	421,7	434,4	456,1	483,5	512,5
Новая Зеландия	210,8	208,4	206,1	203,8	199,5	197,2
Аргентина	73,8	72,4	70,9	69,5	68,1	66,7
Уругвай	50,9	49,9	48,9	43,0	42,2	41,3
ЮАР	47,6	49,2	50,9	52,6	54,4	56,3
Индия	45,8	48,1	50,5	72,2	77,1	81,7

Анализ данных табл. 1.1 свидетельствует о том, что, начиная с 2009 г., доля стран-лидеров рынка шерсти (Австралия и Новая Зеландия) постепенно сокращается. Если в 2009 г. в этих странах производилось 51% шерсти в мире, то к 2014 г. их доля сократится до 44%.

Данное сокращение связано, в основном, с тем, что с одной стороны европейские страны традиционно разводили овец мясошерстных пород и практически не производили шерсть в больших масштабах, предпочитая импортировать дешевое исходное сырье. С другой стороны, на сегодняшний день на мировом рынке цены на невыттую шерсть крайне низкие и приближены к цене производства, а сам рынок шерсти насыщен и затоварен, поэтому

страны-лидеры Тихоокеанского рынка шерсти также сократили производство сырья, ориентируя хозяйства с шерстяного на мясомолочное производство. Учитывая то, что в последние годы развивающиеся страны стремятся ограничивать импорт шерсти и инвестируют собственное овцеводство для создания рабочих мест в сельскохозяйственном секторе, число стран, производящих шерсть в промышленных масштабах, постепенно увеличивается [10-13].

В некоторых странах, таких как Казахстан, Индия, Россия, Китай, Турция, до сих пор часть шерсти либо не перерабатывается (часть стада не стрижется или шерсть сжигается), либо сырье используется для кустарных производств. Такая ситуация обусловлена тем, что в этих странах профессионально не налажен сбор и классификация шерсти, особенно в малых сельских хозяйствах, поэтому сокращается рост общего объема производства шерсти [14-18].

По оценке специалистов стремительное уменьшение поголовья овец, а следовательно и падение настрига шерсти в начале 1990-х гг., повышение цен на мытую шерсть и повсеместное расширение ассортимента синтетических волокон привело к тому, что в 2000 г. мировое производство и потребление химических волокон превысило потребление натуральных. Эта тенденция сохраняется и в настоящее время (рис. 1.3 и 1.4) [17-25].

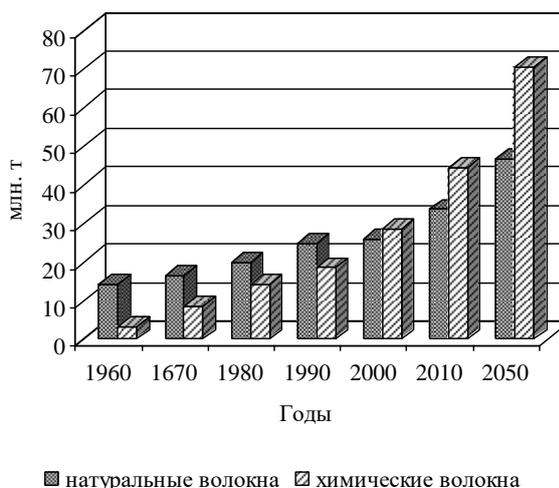


Рис. 1.3. Объем потребления натуральных и химических волокон в мире

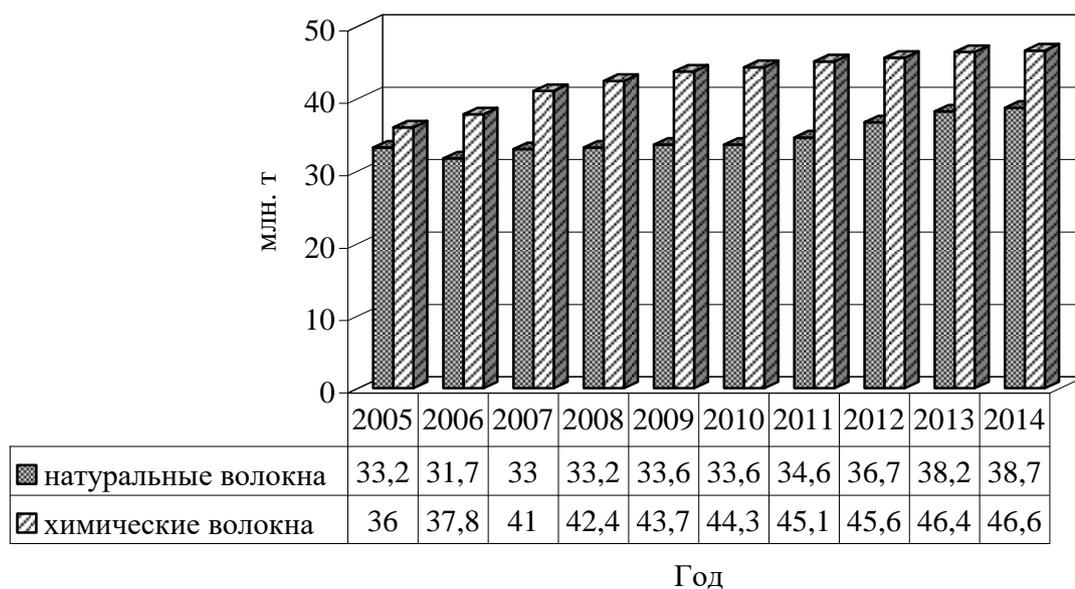


Рис. 1.4. Объем потребления натуральных и химических волокон в мире в 2005-2014 гг.

По прогнозам аналитиков к 2050 г. в мире доля потребления химических волокон в 1,5 раза превысит долю потребления натуральных волокон. В промышленности новые химические материалы полностью вытеснят промышленный войлок. Интерьерные полусинтетические материалы также практически полностью заменят натуральные ткани. На рынке напольных покрытий натуральными останутся только декоративные ковры, рынок сбыта которых будет крайне ограничен [1, 23].

Натуральные волокна сохраняют широкое применение при производстве трикотажа, где также будет расти доля полусинтетических тканей. С усовершенствованием технологий переработки натуральные волокна станут еще более дорогими, по сравнению с химическими. На удорожание стоимости сырья также повлияет и тот факт, что производство овечьей шерсти и хлопка требует значительных кормовых, водных и земельных ресурсов. Однако увеличение потребления более дорогих натуральных материалов будет обеспечено ростом доходов населения в развивающихся странах [17, 23, 24].

В долгосрочной перспективе с увеличением роста численности населения потребление натуральных волокон увеличится, хотя к 2050 г. доля потребления химических волокон все равно будет существенно выше, чем натуральных (табл. 1.2 и 1.3) [1].

Таблица 1.2

Численность населения и потребление волокон на душу населения в мире

Показатели	Годы						
	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2050
Численность населения (млрд. чел.)	3,0	3,6	4,4	5,3	6,1	6,8	9,2
Потребление натуральных волокон (кг на чел.)	4,7	4,5	4,5	4,7	4,3	4,9	5,1
Потребление химических волокон (кг на чел.)	1,1	2,3	3,2	3,5	4,7	6,5	7,6

Таблица 1.3

Численность населения и потребление волокон на душу населения в мире

Показатели	Годы									
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Численность населения (млрд. чел.)	6,2	6,3	6,6	6,7	6,8	6,8	6,9	6,9	6,9	7,0
Потребление натуральных волокон (кг на чел.)	5,3	5,0	5,0	5,0	5,0	4,9	5,0	5,3	5,5	5,5
Потребление химических волокон (кг на чел.)	5,8	6,0	6,2	6,3	6,5	6,5	6,6	6,6	6,6	6,6

Среди перечисленных натуральных волокон потребление хлопка в мире значительно превышает потребление шерсти и прочих натуральных волокон (табл. 1.4) [1].

Таблица 1.4

**Мировой объем потребления натуральных волокон (тыс. т)
в 1960-2050 гг.**

Волокно	Годы						
	1960	1970	1980	1990	2000	2010	2050
Шерсть	1,7	1,7	1,6	2,0	1,3	1,3	2,0
Хлопок	9,4	11,4	14,1	17,4	19,1	26,2	36,4
Шелк	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3
Лен	0,6	0,7	0,6	0,7	0,5	1,0	1,2
Прочие натуральные волокна (рамы, конопля, джут, сизаль и др.)	2,6	2,5	3,5	4,6	5,0	4,9	6,9
Итого	14,2	16,3	19,9	24,8	26,0	33,6	46,6

В целом следует признать, что в конкурентной борьбе с интенсивно развивающимся производством различных видов химических волокон наименее интенсивно повышается доля мирового производства натуральной шерсти, тогда как потребление хлопка и льна неукоснительно увеличивается. Такая же ситуация будет наблюдаться и в ближайшей перспективе (табл. 1.5) [1].

Таблица 1.5

Мировой объем потребления натуральных волокон (тыс. т) в 2005-2014 гг.

Волокно	Годы									
	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Шерсть	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,4
Хлопок	26,2	24,6	25,8	26,0	26,4	26,2	27,2	28,9	30,1	30,3
Шелк	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Лен	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,1
Прочие натуральные волокна (рамы, конопля, джут, сизаль и др.)	4,6	4,7	4,8	4,8	4,8	4,9	4,9	5,3	5,5	5,7
Итого	33,2	31,7	33,0	33,2	33,6	33,6	34,6	36,7	38,2	38,7

Одним из факторов, влияющих на низкое предпочтение шерсти потребителями, является ее цена. Так, в 2005 г. в среднем стоимость 1 кг шерсти соответствовала стоимости 4,8 кг синтетических волокон или 3,2 кг хлопка. Данные, представленные в табл. 1.6, свидетельствуют о том, что со временем данные соотношения только увеличивались [23].

Таблица 1.6

Соотношение средних цен на шерсть со средними ценами на хлопок и синтетические волокна в мире

Волокно	Годы			
	2005	2006	2007	2008
Количество хлопка, которое соответствует стоимости 1 кг шерсти, кг	4,8	4,6	6,5	5,1
Количество синтетических волокон, которое соответствует стоимости 1 кг шерсти, кг	3,2	2,7	4,1	3,8

Поскольку на сырьевом рынке цены на шерсть оказались в разы выше цен на синтетику и хлопок, то данные волокна заменили шерсть в смесовых текстильных материалах для одежды, а производства готовых шерстяных тканей переместились в азиатские страны, где они получились менее затратными.

Кроме того, одной из причин сокращения общих объемов производства шерсти является конкуренция со стороны альтернативных отраслей сельского хозяйства. Например, в Новой Зеландии конкурентом хозяйств, которые производят шерсть, выступает молочное скотоводство, в Южной Америке – мясное скотоводство. В итоге при росте поголовья крупного рогатого скота поголовье шерстных овец сокращается, а овцеводческие хозяйства переходят к разведению овец мясных пород [1, 23, 24].

На производство шерсти влияют также и погодные условия, причем погода больше влияет на овцеводство, чем на мясное скотоводство. В последние годы нестабильная погода в Австралии в Южной Америке

подтолкнула хозяйства к сокращению поголовья овец [23, 24].

По прогнозам аналитиков наиболее стабильно объемы производства чистой шерсти будут увеличиваться в развивающихся странах, где государство будет поддерживать своих сельхозпроизводителей и усиливать внутреннюю переработку сырья [17, 18, 23, 24, 26].

1.1.2. Производство шерсти в Украине. История развития отечественной отрасли овцеводства, с которой тесно связано и развитие текстильной промышленности, а именно глубокой переработки шерсти, описана в трудах многих ученых, таких как Шелест Л.С., Туринский В.М., Тараненко В.П., Вороненко В.И., Сокол О.И., Коновалов И.В. [25], с которыми отрасль пережила подъем, падение и возрождение. Распад СССР и, как следствие, нарушение экономических отношений между республиками привели практически к полному упадку шерстяной промышленности Украины.

Снижение поголовья овец, начиная с 1990 г. и до 2000 г., привело к резкому падению настрига шерсти. Об этом свидетельствуют данные табл. 1.7, характеризующие производство шерсти в южных областях Украины, где настригается основной объем шерсти [3, 26-28].

Таблица 1.7

**Динамика изменения объемов производства шерсти (т)
в южных областях Украины и АР Крым**

Область	Годы									
	1990	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2005	2010	2013
Херсонская	4438	2166	1104	784	493	347	267	143	183	210
Николаевская	1660	759	455	282	165	134	99	84	102	115
Одесская	2941	2368	2232	1828	1298	1181	1080	1367	1456	1672
АР Крым	4237	2224	1539	1298	897	676	603	763	1428	1689
Всего	13336	7517	5330	4192	2853	2338	2049	2357	3269	3686

Анализ данных, представленных в табл. 1.7, показывает, что объем

производства шерсти с 1990 г. до 2005 г. в Херсонской области сократился в 31 раз, Николаевской – в 19,7 раза, в Одесской – в 2,2 раза, в АР Крым – в 5,5 раз.

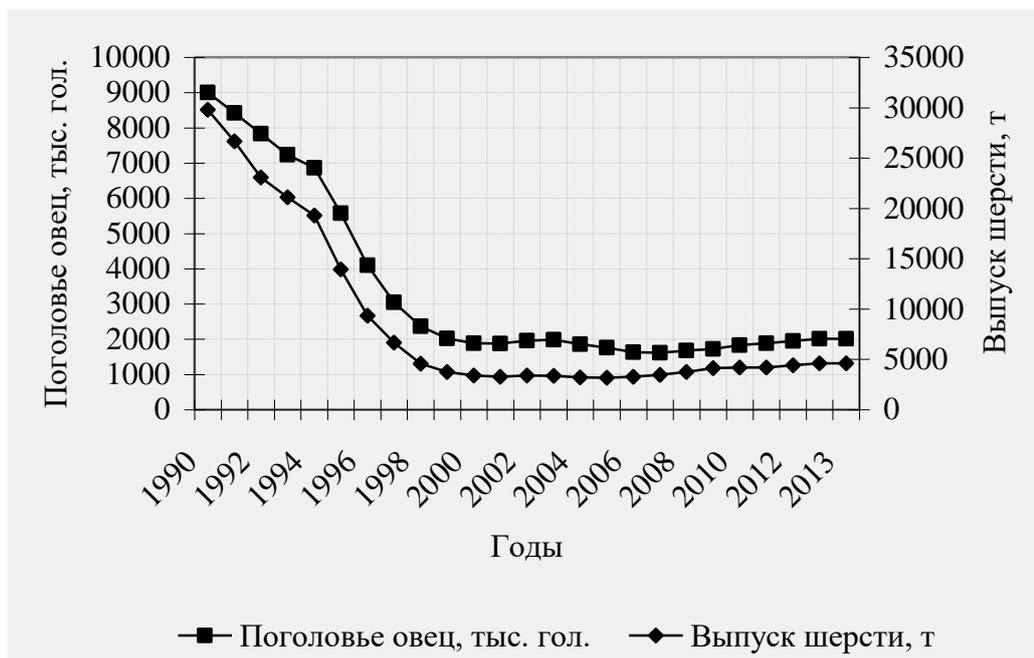


Рис. 1.5. Динамика производства шерсти в Украине

Проведя анализ статистических данных (рис. 1.5), можно сделать вывод, что численность поголовья овец интенсивно снижалась до 2007 г., а производство шерсти – до 2005 г., после чего начался небольшой рост. Однако эти показатели намного отстают от уровня 1990 г. [15].

Современный кризис овцеводства заключается не только в последствиях смены формации в стране, связанной с распадом СССР. **К основным проблемы отрасли** также можно отнести:

- снижение удельного веса поголовья тонкорунных овец;
- недостаток крупных специализированных хозяйств по выращиванию тонкорунных овец;
- нехватка учреждений, занимающихся разработкой и внедрением прогрессивных технологий развития овцеводства и шерстяной отрасли;
- отсутствие системы организации стрижки и заготовки шерсти;
- несовершенство системы сбора и хранения шерсти;

- низкая загруженность существующих мощностей по первичной переработке шерсти;

- отсутствие мощностей по глубокой переработке шерсти для выпуска конкурентоспособных готовых изделий (пряжа, ткань, ковровые изделия, одеяла, пледы и т.д.).

В шерстоперерабатывающей отрасли также имеются определенные проблемы, с которыми сталкиваются предприятия и которые отрицательно влияют на развитие отрасли в целом. Среди них можно выделить следующие:

- физический износ оборудования и технологическая отсталость многих предприятий, нехватка оборотных средств для расширения и технического перевооружения производств;

- низкое качество исходного сырья немытой шерсти, что соответственно приводит к низкому качеству производимой из нее продукции;

- отсутствие систем заготовок сырья;

- отсутствие программ по разведению тонкорунных пород овец шерстного направления, низкое качество содержания и селекции овец;

- отсутствие грамотного менеджмента на предприятиях;

- неравные условия на внутреннем рынке для отечественных производителей и импортеров;

- высокая налоговая нагрузка, которая снижает конкурентоспособность отечественной продукции и является непосильной для легально работающих производителей;

- высокие тарифы на оплату тепло- и электроэнергии, а также на транспортировку продукции;

- отсутствие или недостаток у крупных предприятий оборотных средств для запуска производств по переработке шерсти и по производству продуктов из шерсти и закупки сырья;

- сезонность спроса и производства на шерстяное волокно;

- высокие банковские ставки по коммерческим кредитам, высокие ставки

таможенных пошлин на импортируемые материалы, необходимые для переработки шерсти;

- отсутствие аккредитованной высокотехнологичной лаборатории, соответствующей мировым стандартам;

- отсутствие связи науки производства и образования;

- отсутствие систематических маркетинговых исследований сельскохозяйственных рынков стран ближнего и дальнего зарубежья для расширения рынков сбыта животноводческой продукции и повышения конкурентоспособности.

Несмотря на все перечисленные недостатки в отраслях овцеводства и переработки шерсти интенсивному росту поголовья овец будет способствовать тот факт, что мелкие и средние хозяйства заинтересованы в дальнейшем увеличении поголовья овец, так как цены на баранину держатся на высоком уровне, да и стоимость шерсти стала заметно выше [23, 24].

Главная и общая проблема текстильной отрасли это качество сырья, так как именно этот показатель будет влиять на себестоимость и качество готовых изделий.

В современном мире одной из самых влиятельных организаций, занимающейся проблемами шерсти, является International Wool Textile Organisation (IWTO) – Международная организация шерстяников-текстильщиков. В ее состав входят свыше 25 стран, в том числе Австралия, США, Франция, Великобритания, Германия, Япония, Китай, Россия и другие. Своей деятельностью она охватывает все вопросы, касающиеся разведения овец, первичной переработки шерсти и изготовления из нее различных изделий. Кроме того, организация контролирует работу лабораторий, их сертификацию и аккредитацию, а также занимается созданием стандартов, которые входят в так называемые Голубую и Красную Книги [1].

Как показывает практика, качество шерсти выше в тех странах, где больше предприятий средне- и крупнотоварного производства. В Украине же

более 70% шерсти производится в мелких хозяйствах. Кроме того, в дальнейшем доля частных производителей в овцеводстве будет возрастать, а проблемы с продажей шерсти будут заставлять их переключаться все больше на выращивание овец мясных пород.

В то время как на международном рынке предварительная классировка шерсти производится непосредственно после стрижки до упаковки, а лоты формируются в зависимости от того, с какой части овцы получена шерсть, в Украине отсутствует систематический контроль качества, и шерсть от отечественных производителей поступает на фабрики первичной обработки шерсти (ПОШ) без классировки и сортировки. Из-за отсутствия классировки шерсти по видам и категориям качества снижаются средние показатели по всему объему, и качество производимой овечьей шерсти ниже мирового уровня.

К недостаткам отечественной шерсти также можно отнести сильную степень ее засоренности, неравномерность по длине и тонине в штапеле и по руну, а также наличие достаточно большого количества темных волокон. Только шерсть, поступающая из племенных хозяйств, соответствует требованиям промышленности по качеству.

Качество шерсти, ее технологические и эксплуатационные свойства обуславливают качество и ценность получаемых из нее изделий. Поэтому низкое качество отечественной шерсти сильно ослабило позиции фабрик ПОШ на внутреннем рынке. Если во времена Советского Союза на территории Украины практически во всех крупных хозяйствах мыли шерсть, то теперь осталось всего несколько специализированных шерстомойных фабрик (Черниговская, Харьковская и Татарбунарская ПОШ), на которых перерабатывается порядка 80% невытой шерсти, производимой в нашей стране. При этом производственные мощности ПОШ полностью не загружены.

В Украине наибольшими потребителями мытой шерсти, на долю которых приходится 70% отечественно сырья и 90% выпускаемой готовой продукции,

на сегодняшний день являются следующие предприятия:

- ЧАО „Камвольно-суконная компания „Чексил“ (г. Чернигов) – выпускает камвольные и суконные ткани;
- ООО „Сумыкамволь“ – специализируется на выпуске высококачественной шерстяной пряжи для трикотажа;
- ООО „Сумытекстильторг“ – выпускает суконные ткани;
- ТМ „VLADI» – ЧП „Харьковская прядильно-ткацкая фабрика“, (г. Харьков) – производит чистошерстяные и полушерстяные пледы и одеяла, стеганые одеяла и нетканые полотна;
- ОАО „Богуславская камвольная фабрика“ (г Богуслав, Киевская обл.) – выпускает пряжу, суконные ткани, пледы, одеяла, платки;
- ОАО „Дунаевецкая суконная фабрика“ (г. Дунаевцы, Хмельницкая обл.) – специализируется на выпуске чистошерстяных и полушерстяных пледов, одеял, пальтовых и костюмных тканей, а также пряжи.

В период острой нехватки отечественного шерстяного сырья (1990-2005 гг.) предприятия шерстяной текстильной промышленности вынуждены были перейти на альтернативные источники сырья, прежде всего на другие натуральные и синтетические волокна, которые используют в смеси с шерстью, а также на импортную шерсть.

В 2011 г. на перечисленных производственных мощностях было переработано 12412 т шерсти, из которых около 50% составлял импорт, что свидетельствует о катастрофическом дефиците отечественной шерсти.

Решение указанных проблем в шерстяной отрасли Украины требует комплексного подхода. Для обеспечения украинских текстильных предприятий высококачественной отечественной шерстью необходимо стимулировать создание ассоциаций производства шерсти по породам и направлениям продуктивности, создать сертифицированные лаборатории для выявления качественных показателей шерсти. Также требуется создать условия для повышения заинтересованности предприятий отрасли в активизации освоения

инноваций и внедрения результатов научных разработок.

1.2. Особенности строения, химического состава и свойств волокон шерсти

Шерсть – совершенно особое текстильное волокно, обладающее уникальной химической и физической структурой, ее неоднократно пытались имитировать искусственным путем, но всегда безрезультатно. Шерстяное волокно имеет наиболее сложную структуру из существующих в природе волокон, что позволяет создавать из шерсти весь ассортимент текстильных материалов – от самых легких и тонких камвольных тканей до очень тяжелых ковров и плотных фетров [29].

В легкой промышленности в качестве шерстяного сырья используют овечью, верблюжью, козью и кроличью шерсть, а также пух и мохер. Для текстильной промышленности наибольшее значение имеет овечья шерсть.

Всю натуральную овечью шерсть можно разделить на виды: тонкую, полутонкую, полугрубую и грубую.

Тонкая шерсть в общей массе состоит из тонких, мелко извитых пуховых волокон, имеет штапельное строение и отличается высокой однородностью по тонине и длине. Незначительное содержание волокон ости и мертвого волоса считается пороком тонкой шерсти. Средняя тонина тонкой шерсти меняется в пределах 14,5-25 мкм, средняя длина – 40-70 мм. Тонкая шерсть со средней длиной более 55 мм идет в гребенное прядение, а меньше 55 мм – в аппаратное прядение. В зависимости от породы овец тонкая шерсть подразделяется на тонкую мериносовую и тонкую помесную.

Полутонкая шерсть обычно состоит из волокон пуха или тонкого переходного волоса. Она отличается однородностью по тонине и длине, имеет штапельное строение и более крупную извитость волокон, чем у тонкой шерсти. Средняя тонина полутонкой шерсти – 27 мкм при коэффициенте

неравномерности по тонине не более 21%.

Полутонкую шерсть дают помеси грубошерстных овец с тонкорунными овцами и чистопородные полутонкорунные овцы типа цигайской. По своим техническим свойствам полутонкая шерсть приближается к тонкой. Она идет, главным образом, для выработки гребенной пряжи. Шерсть цигайских овец является особенно хорошим сырьем для выработки технических сукон.

Полугрубая шерсть неоднородная, она состоит из пуха и переходного волоса с небольшой примесью тонкой ости и имеет косичное строение. К полугрубой шерсти можно также отнести и однородную шерсть, состоящую из тонкой ости и переходного волоса.

Грубая шерсть состригается с овец различных грубошерстных пород. Эта шерсть имеет косичное строение и состоит из тонкого пуха, переходного волоса, сухого и мертвого волоса и является, таким образом, неоднородной смешанной шерстью. В зависимости от породы грубошерстных овец, которая определяется, главным образом, районом их разведения, грубая шерсть носит различные наименования: русско-украинская, русская, бухарская, закавказская и т. д. Каждый из этих видов шерстяного волокна в той или иной степени отличается между собой своими техническими свойствами, которые учитываются при назначении шерсти в смесь для наиболее целесообразного ее использования.

Шерсть однородная тонкая и полутонкая состригается, как правило, один раз в год – весной, а шерсть грубая – два раза в год – весной и осенью. В зависимости от времени стрижки грубая шерсть разделяется на весеннюю и осеннюю. Весенняя шерсть богаче пухом, она более эластичная и упругая. Весеннюю шерсть состригают с овцы в виде связного покрова – руна, потому она часто называется рунной [30].

1.2.1. Строение шерстяного волокна. Шерстяное волокно представляет собой роговое образование эпидермального происхождения, состоящее из белка кератина. В зависимости от относительного расположения различают

следующие морфологические участки шерстяного волокна: луковицу, корень и стержень.

Луковицей называется нижняя расширенная часть шерстяного волокна, состоящая из живых клеток, способных к размножению. Корнем называется часть волокна, находящаяся в коже. Стержень находится над кожей и состоит из ороговевших клеток различной формы, прочно связанных между собой. Стержень является той частью волокна, которая состригается и составляет массу шерсти [31-42].

В отличие от волокон растительного происхождения шерстяное волокно имеет очень сложную гистологическую структуру и химический состав. Схема гистологического строения тонкого меринового шерстяного волокна, построенная по принципу последовательного проникновения в структуру волокна, представлена на рис. 1.6 [38, 40].

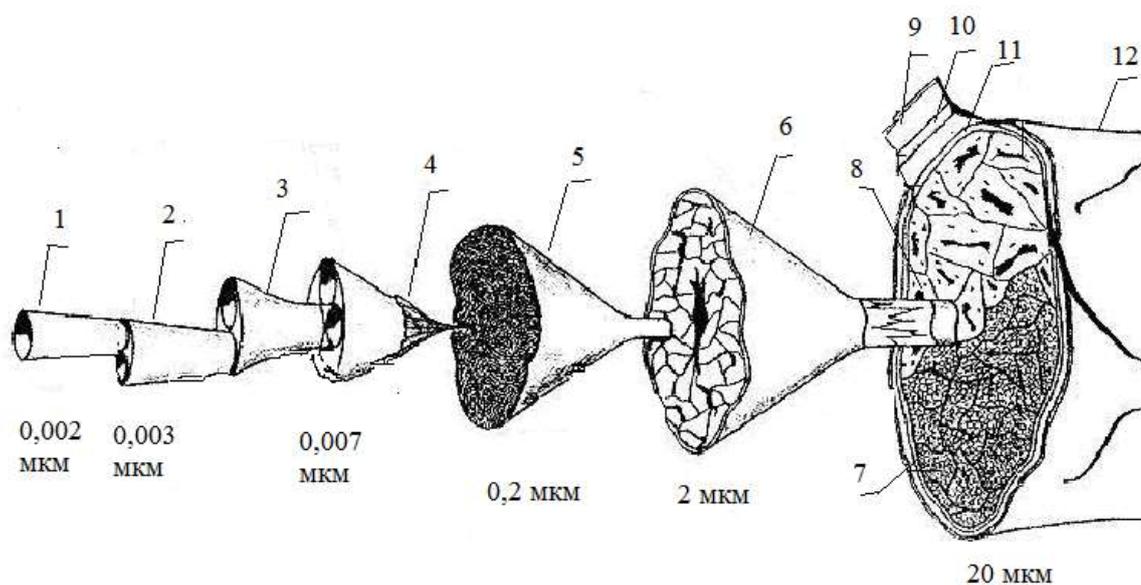


Рис. 1.6. Гистологическое строение шерстяного волокна:

- | | | |
|--------------------|----------------------|--------------------|
| 1- альфа-спираль; | 5 – макрофибриллы; | 9 – эпикутикула; |
| 2 – протофибриллы; | 6 – клетка кортекса; | 10 – экзокутикула; |
| 3 – микрофибриллы; | 7 – ортокортес; | 11 – эндокутикула; |
| 4 – матрикс; | 8 – паракортес; | 12 – кутикула. |

Волокно шерсти состоит из чешуйчатого (кутикула) и коркового (кортекс) слоев и имеет выраженную природную извитость из-за наличия орто- и параклеток в кортексе. Третий сердцевинный слой – это полость внутри волокна, заполненная высохшими клетками и воздухом, присутствует в грубых волокнах. Наличие сердцевины снижает механическую прочность и упругость волокна, но повышает его теплозащитные свойства и увеличивает блеск [31-42].

Чешуйчатый слой, или кутикула, представляет собой наружный слой волокна, играющий защитную роль. Он состоит из ороговелых сплюснутых, плотно прилегающих друг к другу клеток (чешуек), прикрепленных одним концом к стержню волокна [43]. По данным электронной микроскопии толщина чешуйчатого слоя у тонкого волокна может колебаться в пределах 0,5-1,5 мкм и составлять 1%-3% массы волокна [31, 34].

Характер расположения клеток чешуйчатого слоя волокна значительно изменяется в зависимости от вида, породы животных и толщины волокна. В ряде работ [44, 45] показано, что между настоящими краями чешуек имеются ложные края. В работе [46] установлено, что у мериносовой шерсти имеется примерно 10%-20% ложных краев, не являющихся краями клеток кутикулы [31].

Чешуйчатый слой защищает внутренние слои волокна от вредных воздействий, затрудняет окрашивание волокна шерсти. От состояния чешуек кутикулы, их целостности и плотности прилегания друг к другу зависит способность волокна к свойлачиванию. В набухшем состоянии под действием влаги чешуйки „открываются“ и поднимаются, что увеличивает коэффициент трения. Чешуйчатое строение поверхности волокон шерсти способствует их свойлачиваемости при промывке, крашении и других мокрых обработках и является одним из факторов, определяющих валкоспособность шерсти. В процессах механической обработки чешуйки повышают трение и сцепляемость волокон, что имеет большое значение в процессах чесания и прядения [30].

Чешуйчатое строение шерстяных волокон играет важную роль и для готовых изделий. Под дождем одежда из шерстяных тканей намокает, однако она намокает значительно дольше, чем одежда из хлопчатобумажных, вискозных и синтетических тканей. Одной из причин этого являются гидрофобные свойства поверхности шерстяного волокна. Плотная кутикулярная оболочка в естественных условиях замедляет проникание воды внутрь волокна [31, 33, 35, 44].

Размеры и расположение чешуек влияют на блеск шерсти, изменяя отражение лучей света. Благодаря прочности чешуек и их стойкости к физико-химическим воздействиям чешуйчатый слой хорошо защищает основную часть волокна – корковый слой. Кутикула (рис. 1.7) состоит из трех слоев клеток: эпикутикулы, экзокутикулы и эндокутикулы, которые отличаются по содержанию цистина и по изопептидному составу [31, 33, 35, 44].

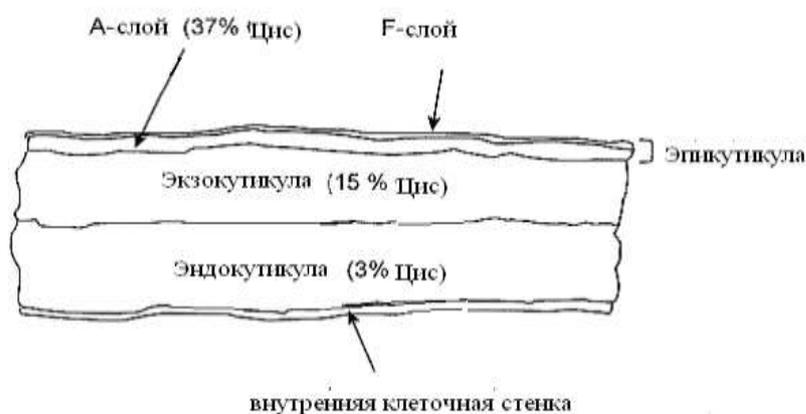


Рис. 1.7. Гистологическое строение кутикулы

При исследовании волокна шерсти с помощью реакции Алльвердена на внешней поверхности чешуйчатого слоя был обнаружен тонкий слой толщиной 50-100 ангстрем, названный впоследствии эпикутикулой [38]. Одни исследователи [31, 32, 46-52] подразумевают под этим термином мембраны клеток чешуйчатого слоя, находящиеся на поверхности волокна. Другие же рассматривают эпикутикулу как устойчивый внешний слой, который

формируется из белкового А-слоя и внешнего липидного F-слоя [41, 42]. Однако общепризнано, что эпикутикула составляет примерно 0,22% от массы шерстяного волокна и обладает высокой устойчивостью к действию кислот, окислителей, восстановителей, ферментов и в определенной степени щелочей, образуя диффузионный барьер для проникновения химических веществ внутрь волокна. Высокую химическую устойчивость эпикутикулы иногда объясняют существующим взаимодействием между липидами и белками в мембране [38-42, 45, 48-51]. К группе липидов относятся компоненты клетки, экстрагируемые органическими растворителями малой полярности и практически нерастворимые в воде.

К внутренней стороне эпикутикулы примыкает более толстый слой – экзокутикула, которая является белком с высокой степенью гидрофобности, значительным содержанием серы и с высокой степенью сшивки полипептидных цепей. Такое строение экзокутикулы позволяет предположить, что она может служить барьером для диффузии крупных молекул внутрь волокна, что обуславливает её чрезвычайную устойчивость к действию химических реагентов и ферментов.

Самый глубокий слой, примыкающий к кортексу – эндокутикула. Это гидрофильный слой с низким содержанием серы, который состоит из некератиновых остатков цитоплазмы из рибосомальной цитоплазмы и является близким по строению к межмакрофибрилярному материалу коркового слоя. Эндокутикула растворима в кислотах, неустойчива к действию ферментов, гидрофильна, содержит значительно меньше цистина, чем экзокутикула [31, 41, 42, 49].

На долю всей кутикулы приходится примерно 10% от общего веса волокна, остальные 90% приходится на кортекс.

Корковый слой (кортекс) находится под кутикулой, составляет основную массу волокна и определяет основные физико-механические (прочность, упругость, растяжимость) и во многом химические свойства шерсти. Он

состоит из веретенообразных клеток, расположенных в направлении длины волокна, достаточно плотно прижатых друг к другу. Длина этих клеток в зависимости от вида шерсти может составлять 80-150 мкм, а толщина в центральной части – 3-10 мкм, длина клеток, расположенных на внешней и внутренней частях извитка шерсти, различна.

Веретенообразные клетки коркового слоя состоят из макрофибрилл, состоящих в свою очередь из микрофибрилл диаметром около 0,05-0,2 мкм различной длины, расположенных пучками и имеющих местами упорядоченную кристаллическую структуру, но в основном характеризующихся беспорядочным аморфным строением [44].

Пустоты, разделяющие макрофибрилы, заполнены между собой межмакрофибриллярным веществом, богатым цистином. Все клетки кортекса в единую систему связывает клеточно-мембранный комплекс (КМК), возникающий на конечной стадии образования кератина шерсти между мембранами клеток кортекса и кутикулы. Этот слой отличается от мембран живых клеток низким содержанием фосфолипидов и состоит в основном из белков, свободных жирных кислот и восков – холестерина и десмостерина. В литературе описывают различие между КМК кортекса, КМК кутикулы и КМК перехода кортекс-кутикула [31, 53-56]. Так, Негри А.П. и др. после проведения электронно-микроскопических исследований указывают на то, что КМК кутикулы толще, чем КМК кортекса [56]. Накамура А. и др. при этом руководствуются тем, что клетки в различных составных частях КМК разных морфологических областей имеют разную химическую окраску [57, 58].

Роль КМК в процессе диффузии веществ внутрь шерстяного волокна рассматривается противоречиво. Одни ученые представляют КМК как главный диффузионный путь для красителей и других препаратов красильного процесса (воды, поверхностно-активных веществ, солей) внутрь шерстяного волокна на основании того, что он больше набухает по сравнению с другими морфологическими компонентами. По этим представлениям химические

вещества красильной ванны быстро проникают через КМК во внутреннюю часть шерстяного волокна и потом медленно распределяются по другим морфологическим слоям шерсти по мере их близости и величине коэффициента диффузии [57, 58]. Другие авторы, напротив, рассматривают КМК как диффузионный барьер, основываясь на его преобладающих гидрофобных свойствах [59].

Микрофибриллы коркового слоя, в свою очередь, делятся на протофибриллы – спиральные переплетения из двух или трех α -спиральных цепей (аминокислот). Фибриллярная надмолекулярная структура кератина характеризуется высокой степенью ориентации и кристалличности и погружена в межфибрилярное вещество – матрикс, близкое по строению к кератину, но имеющее аморфную структуру [43].

Матрикс состоит из разрушенных спиралей полипептидных цепей, которые удерживаются ковалентными, межцепными и солевыми связями, а также силами молекулярного притяжения Ван-дер-Ваальса. Все эти силы за исключением ковалентных связей сильно ослабляет присутствие влаги. Матрикс характеризуется более высоким содержанием цистина и аминокислотных остатков кислотного характера. Фибриллы отличаются большим содержанием аминокислотных остатков основного характера [44].

В корковом слое различают два слоя клеток: ортокортекс и паракортекс, которые располагаются вдоль волокна в виде двух неодинаковых скрученных частей цилиндра (рис. 1.8).

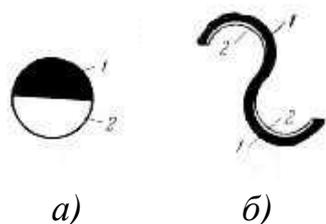


Рис.1.8. Схема расположения ортокортекса (1) и паракортекса (2) в шерстяном волокне:

а) поперечный срез волокна; б) продольный срез волокна.

С наличием такого строения связывают природную извитость волокна,

которая уменьшается с увеличением толщины волокна свыше 40-50 мкм [46]. На выпуклой стороне извитка всегда находится ортокортекс. Образующаяся в результате этого извитость шерсти отличается устойчивостью [31].

Паракортекс отличается большой прочностью и меньшей набухаемостью, чем ортокортекс, что объясняется наличием в ортокортексе меньшего содержания цистина и большего содержания дикарбоновых и монокрбоновых аминокислот, образующих боковые неполярные цепи.

Сердцевинный слой присутствует в волокнах более грубой шерсти. Содержание сердцевинных клеток доходит до 15%. Известно, что белки сердцевинного слоя содержат очень мало цистина. Они сравнительно устойчивы к действию разнообразных химических реагентов, даже едких щелочей. Высокая хемостойкость и нерастворимость белков сердцевинных клеток объясняется присутствием амидных поперечных связей, образуемых аминокислотными группами лизина и карбоксильными группами глутаминовых или аспарагиновых остатков близлежащих пептидных цепей [35]. Сердцевина, состоящая из рыхлых пористых клеток, наполненных воздухом, интенсивно окрашивается и уменьшает теплопроводность шерстяных тканей. Однако основные свойства – прочность, упругость и другие, определяющие прядильную способность шерсти, не повышаются. Одной из основных причин того является менее плотное расположение макромолекул и меньшее содержание шерсти в сердцевинном слое [31].

1.2.2. Химический состав волокон шерсти. По своему химическому составу шерсть относится к разряду белковых или протеиновых веществ. Основным веществом, составляющим шерсть, является кератин – сложное белковое соединение, отличающееся от других белков значительным содержанием серы [31, 33-35, 44].

Немытая шерсть содержит жиропот, влагу и загрязнения различного характера (минеральные, растительные, органические). Загрязнения удерживаются на шерстяном волокне межмолекулярными силами притяжения,

которые при погружении в растворы моющих веществ ослабевают. Основной задачей процессов подготовки шерстяного волокна является удаление примесей жирового характера. На этом основывается мойка шерсти в водных растворах моющих веществ.

Для разработки рациональных и эффективных технологий обезжиривания требуется знание строения жировосковых примесей, их химической природы, особенностей включения и расположения на волокне. Жиропот может быть отмыт только в теплых растворах моющих средств, в которых он образует эмульсию и представляет собой смесь шерстного жира и пота, частично прореагировавших между собой в химические соединения. Следует иметь в виду, что состав загрязнений невымытой шерсти во многом определяет качество мытого волокна, его упруго-эластические свойства, сорбционную восприимчивость к химическим реагентам [46, 49].

Различают жиропот легкоплавкий, тугоплавкий и воскообразный. Легкоплавкий жиропот плавится при температуре 34°C-37°C, имеет маслянистую структуру, легко смывается с шерсти и имеет белый или кремовый цвет. Его легкая смываемость обусловлена содержанием соединений олеиновой кислоты, в том числе и продукта химического соединения олеиновой кислоты со щелочами – мыла. Тугоплавкий жиропот плавится при температуре 70°C-73°C, смывается с трудом даже в горячей воде и имеет желтый или оранжевый цвет. В его состав входят соединения твердых жирных кислот – стеариновой и пальмитиновой. Воскообразный жиропот – это разновидность тугоплавкого, липкий на ощупь, смывается с большим трудом и считается пороком.

Составные части жиропота – шерстный жир и пот – значительно отличаются друг от друга. Основную часть шерстяного жира (4%-30% от массы невымытой шерсти) составляет ланолин, который по своим свойствам относится к воскоподобным веществам. Главную составную часть ланолина представляют стериды – сложные эфиры стеролов с высшими жирными кислотами, в

частности пальмитиновой, стеариновой, олеиновой, миристиновой, арахидоновой, церотиновой [35, 46, 48, 49, 52]. При разработке конкретных технологических режимов промывки необходимо учитывать, что именно жировосковые загрязнения придают шерсти мягкость и эластичность. Полностью обезжиренная шерсть жесткая на ощупь и не имеет блеска.

Шерстяное волокно после тщательной очистки представляет собой белок кератин, в состав которого входят следующие химические элементы, (в %) [33]:

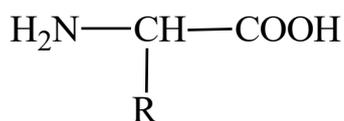
Углерод	50,3-52,5
Водород	6,4-7,3
Азот	16,2-17,7
Кислород	20,7-25,0
Сера	0,7-5,0.

По элементарному составу кератина отдельные виды шерсти близки между собой. Наибольшие расхождения обнаруживаются в содержании серы. В частности, в остевых волокнах грубой шерсти, имеющих сердцевинный канал, серы меньше, чем в пуховых волокнах той же шерсти.

По химическому строению кератин шерсти – полипептид с богатым набором аминокислот. В настоящее время принято считать, что в состав белка шерсти входит 18 α -аминокислот. Большинство аминокислот являются ациклическими соединениями, но некоторые относятся к карбоциклическим и гетероциклическим. По характеру добавочных функциональных групп ациклические аминокислоты в свою очередь разделяются на моноаминокарбоновые кислоты, диаминокислоты, оксиаминокислоты, тиоаминокислоты.

Составляющие шерсть аминокислоты классифицируются по природе боковых групп и обычно разделяются на пять видов: неактивные, основные, кислотные, гидроксильные и поперечносвязывающие.

Аминокислоты кератина, за исключением пролина, можно охарактеризовать следующей общей формулой:

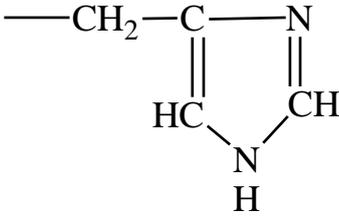
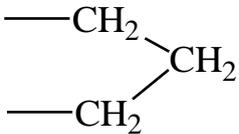
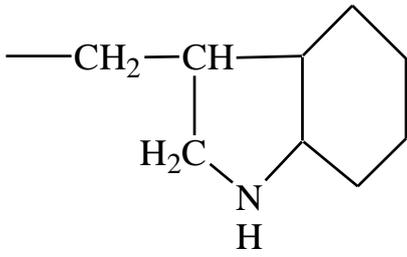


Таким образом, при всем разнообразии строения аминокислот структурная особенность каждой из них определяется природой радикала R. В табл. 1.8 приведено строение радикалов R аминокислот кератина и их содержание в шерсти [60].

Таблица 1.8

Аминокислотный состав шерстяного волокна

α -аминокислота	Боковая группа	% от общего содержания
1	2	3
I. Ациклические аминокислоты		
1. Моноаминокрабоновые кислоты		
Глицин	—H	6,50
Аланин	—CH ₃	4,10
Валин	—CH(CH ₃) ₂	5,50
Лейцин	—CH ₂ —CH(CH ₃) ₂	9,70
Изолейцин	—CH—(CH ₃)—CH ₂ —CH ₃	2,44
2. Оксимаминокислоты		
Серин	—CH ₂ —OH	9,50
Треонин	—CH ₂ —(OH)—CH ₃	6,60
3. Тиоаминокислоты		
Цистин	—CH ₂ —S—S—CH ₂ —	11,80
Метионин	—CH ₂ —CH ₂ —S—CH ₃	0,35
4. Моноаминокарбоновые кислоты		
Аспарагиновая кислота	—CH ₂ —COOH	7,27
Глутаминовая кислота	—CH ₂ —CH ₂ —COOH	16,0
5. Диаминокарбоновые кислоты		
Лизин	—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —NH ₂	2,50
Аргинин	—(CH ₂) ₃ —NH—C(NH)NH ₂	8,60

1	2	3
II. Карбоциклические аминокислоты		
Фенилаланин	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	1,60
Тирозин	$\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$	6,10
III. Гетероциклические аминокислоты		
Гистидин		0,70
Пролин		7,20
Триптофан		0,70

Гидрофобность кератина определяется содержанием в нем аминокислот, не содержащих полярные группировки, то есть аланина, фенилаланина, глицина, валина, лейцина, изолейцина. Эти гидрофобные кислоты определяют и некоторые трудности при смачивании шерсти.

Напротив гидрофильность кератина шерсти связана с наличием оксиаминокислот – серина, треонина, тирозина. Дикарбоновые кислоты аспарагиновая и глутаминовая обуславливают наличие кислотных свойств кератина. Кислотные свойства кератина преобладают, как и у большинства белков, над основными не только потому, что в нем содержится несколько больше кислотных групп (их примерно поровну 82-92 остатка на 10 г волокна), а потому, что степень ионизации (pK_{COOH}) карбоксильных групп большинства α -аминокислот больше степени протонирования аминогрупп (pK_{NH_2}). Эта избыточная кислотная ионизация компенсируется добавкой кислоты, поэтому

значение изоэлектрической точки шерсти 3,4.

Содержание серы в кератине обусловлено наличием цистина и метионина. Цистин содержит дисульфидную связь и соединяет, как правило, две соседние пептидные цепи ковалентной дисульфидной связью $-S-S-$, поэтому кератин является редкосшитым сетчатым трехмерным биополимером.

Наличие поперечных ковалентных связей делает кератин нерастворимым в воде и других полярных растворителях, обеспечивает наряду с другими элементами (наличие α -спирали, извитость волокна и др.) структуры формоустойчивость шерсти.

Значительное содержание дикарбоновых и диаминокислот по сравнению с другими белками (фиброин, серицин) определяет более рыхлую упаковку макромолекул в третичной и четвертичной структурах.

По строению кератин представляет собой сложный комплекс, содержащий пучки высокомолекулярных цепей, взаимодействующих, как в продольном, так и в поперечном направлениях. Главные полипептидные цепи кератина ориентированы вдоль волокна и соединены большим количеством поперечных боковых связей за счет солевых, ковалентных и водородных связей, а также сил Ван-дер-Ваальса [31-35]. Пептидная связь образуется при взаимодействии аминогруппы α -аминокислоты с карбоксильной группой молекулы α -аминокислоты и включает в себя группу атомов, заключенную между двумя α -атомами углерода (рис. 1.9) [31, 34].

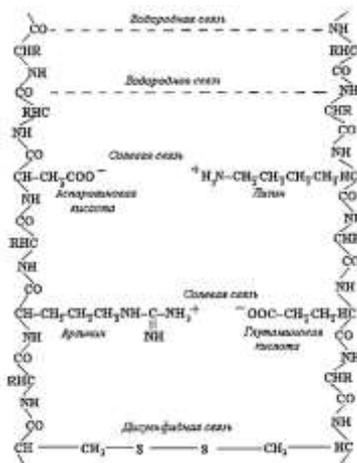


Рис. 1.9. Структурное строение кератина шерсти

Образование между полипептидными цепочками в макромолекуле кератинов солевых связей обусловлено значительным содержанием основных (аргинина, гистидина, лизина) и дикарбиновых аминокислот (аспарагиновой и глютаминовой).

Водородные связи образуются между группами пептидных связей ($-\text{CO}-\text{NH}-$) соседних полипептидных цепей, а также вследствие значительного количества гидроксилсодержащих аминокислот (сериновой и треониновой).

Основной ковалентной связью между полипептидными цепочками является дисульфидная (цистиновая) связь, прочно соединяющая полипептидные цепи кератина. Дисульфидная связь обуславливает целый ряд специфических химических и физико-механических свойств шерсти, например, полную нерастворимость в воде и органических растворителях, особую прочность и высокую упругость волокон [44]. Дисульфидные связи могут видоизменяться, разрушаться или упрочняться и вызывать значительные изменения химических и физико-механических свойств волокна [45].

Силы притяжения, действующие в продольном и поперечном направлениях волокна, вызывают изгибы поперечных и главных полипептидных цепей. Сетчатая структура кератина вместе со складчатой или спиральной конфигурациями главных цепей придает шерсти очень значительную упругость и способность к ее восстановлению.

Общее расположение макромолекул таково, что в кератине шерсти больше аморфных, чем кристаллических участков. Вместе с тем параллельное расположение многих главных цепей вызывает образование кристаллических участков, обуславливающих в кристаллитах складчатую структуру, удерживаемую между амидными группами в главных цепях.

При определении порядка расположения аминокислот в пептидных цепях можно достоверно определить лишь природу концевых аминокислот со свободными аминогруппами. Наличие большого количества полярных и неполярных боковых цепей (45%) делает возможным образование

электростатических солевых и водородных связей, ведет к взаимодействию за счет полярных сил Ван-дер-Ваальса, неполярных дисперсных сил и гидрофобных связей.

Строением боковых цепей в значительной степени определяются физико-химические свойства белков: положение изоэлектрической зоны, способность к сольватации и гидратации. Активные функциональные группы в боковых цепях в основном обуславливают химические реакции, свойственные белковым веществам [31-35].

1.2.3. Свойства шерсти. Физико-механические, химические и физико-химические свойства шерсти, главным образом, зависят от ее происхождения, условий хранения, первичной переработки, которые в совокупности определяют первичную и все остальные уровни структуры.

1.2.3.1. Физико-механические свойства волокон шерсти. К основным технологическим свойствам шерсти относятся: извитость, тонины, длина, прочность и удлинение, блеск и цвет, влажность и гигроскопичность, прядильная способность, валкоспособность и свойлачиваемость.

Извитость. Под извитостью понимают многократное отклонение волокна по длине от осевой линии, проходящей через центр извитков, и определяется числом извитков на 1 см длины нераспрямленного волокна. Извитость волокон шерсти у овец разных пород различна и зависит от плотности кожи и других факторов. Чем более однородна шерсть, чем она тоньше, тем больше извитков приходится на 1 см длины волокна. Извитость шерсти является ценным технологическим свойством, придающим шерстяным изделиям объемность [44, 61].

Тонина. Под тониной шерсти понимают среднюю тонины массы составляющих ее волокон. Поперечные размеры волокон принято называть тониной вследствие их малой величины. Тонину отдельных волокон определяют в микрометрах. Поперечное сечение шерстяных волокон не представляет собой форму круга, она зависит от породы и разновидности

животных. Форма поперечного сечения волокон мериносовой шерсти в большинстве случаев близка к кругу, а у овец грубошерстных пород поперечное сечение грубых волокон имеет вид изогнутой полуокружности.

Тонина отдельных волокон тонкой шерсти колеблется в пределах от 7,5 до 56 мкм, а волокон грубой шерсти – от 7,5 до 240 мкм. Поэтому шерсть отдельных сортов по тонине волокон характеризуется не только средней тониной, но и степенью неравномерности волокон, входящих в пучок штапеля.

Толщину волокон и пряжи принято определять как отношение веса всех волокон или пряжи в миллиграммах или граммах к их длине в метрах или километрах. Единица измерения толщины (г/км) принята в качестве международной системы определения толщины волокон или пряжи и условно обозначается „текс“. Толщину волокон менее 1 текс обозначают в миллитексах [44, 61].

Длина шерсти. Ввиду извитости шерсти различают естественную и истинную длину ее волокон. Естественной длиной называют длину волокон в нераспрямленном от извитости состоянии. Истинной длиной – в распрямленном от извитости состоянии.

Длина шерсти овец различных пород значительно колеблется: в шерсти овец тонкорунных пород длина колеблется от 40 до 90 мм, а в кроссбредной шерсти – от 90 до 250 мм. Длина шерсти зависит от условий кормления и содержания овец. В зависимости от длины шерсти определяют систему прядения, по которой наиболее целесообразно ее перерабатывать [44, 61].

Прочность и удлинение. Прочность шерсти является одним из основных показателей. При повышении прочности улучшаются условия переработки, уменьшается обрывность волокон, повышаются эксплуатационные свойства текстильных изделий.

Различают абсолютную и относительную прочность. Абсолютной прочностью называется наибольшее усилие, выраженное в ньютонах [Н], которое волокно выдерживает до разрыва. Относительной прочностью

называется отношение абсолютной прочности к единице площади поперечного сечения волокна, выраженное в Н/текс.

Механические и физические свойства волокон шерсти зависят от ее химического состава. Во влажном состоянии прочность шерсти относительно высока благодаря наличию дисульфидных связей и снижается с их уменьшением. Обработка волокон шерсти в щелочных растворах, поражение молью или плесенью приводят к разрушению этих связей. Прочность тонкой шерсти по одиночным волокнам колеблется от 0,04 до 0,15 Н, полугрубой (при тонине 25-50 мкм) от 0,25 до 0,30 Н; прочность остевых волокон грубой шерсти (при толщине 80-90 мкм) – 1 Н.

Нагрузка, которую необходимо приложить, чтобы разорвать волокно, не полностью характеризует его прочность. Для более полной характеристики прочности волокна вводится понятие разрывной длины. Разрывной длиной называют такую длину волокна, при которой вес волокна численно равен его средней абсолютной прочности. При растяжении волокно увеличивается по длине за счет утонения и изменения структуры. Удлинение волокна зависит от его влажности. В сухом состоянии волокно растягивается на 30% первоначальной длины. С увеличением влагосодержания волокно растягивается на большую величину, которая может достигать до 70%. Свойство волокон возвращаться к первоначальной длине после снятия нагрузки является ценным технологическим свойством шерсти. Различают разрывное и относительное удлинение.

Разрывным удлинением называют увеличение длины волокна под действием нагрузки, которое определяется в процентах к исходной длине. Относительное удлинение показывает удлинение волокна на 1 Н нагрузки [44, 61].

Блеск и цвет. Блеск – это свойство поверхности отражать лучи света. У шерстяных волокон блеск зависит от плотности расположения чешуек и их строения. Пуховое волокно при кольцевидной форме чешуек имеет слабый

блеск; переходные и остевые волокна обладают большим блеском. Кроме того, блеск зависит от тонины волокна, от толщины и свойств коркового слоя, а при наличии сердцевинного слоя – от его толщины.

Различают серебристый, блестящий (люстровый), стекловидный (полулюстровый) и матовый блеск. Шелковистый и серебристый блеск имеет тонкая, а также полутонкая шерсть. К люстровой шерсти относится однородная шерсть грубошерстных овец. Полулюстровый блеск имеет однородная шерсть полугрубошерстных овец. Матовый блеск имеет грубая шерсть, а также и другие виды шерсти, включая и тонкую, которые потеряли свой естественный блеск ввиду повреждения чешуйчатого слоя.

Серебристый блеск тонкой и полутонкой шерсти свидетельствует о хорошем состоянии волокна и о правильной его промывке. Такая шерсть после крашения имеет хорошую окраску. Полулюстровая шерсть также хорошо окрашивается. Ее успешно используют для выработки камвольных костюмных тканей и трикотажных изделий.

Цвет шерсти также имеет большое значение. Он зависит от породы и возраста овец. Натуральный цвет шерстяным волокнам придают красящие пигменты, которые образуются в веретенообразных клетках коркового слоя. Известны пигменты трех типов: эумеланин (тирозиновый меланин), феомеланин и трихосидерин. Наибольшее значение имеет эумеланин, присутствующий в черных, коричневых и светлых волосах различных млекопитающих. Феомеланин придает волосу желтую окраску, а трихосидерин – все виды красноватых оттенков [35]. Меланиновые гранулы эумеланина – черный волос млекопитающих, по литературным данным [62], представляют собой частицы эллипсоидной формы длиной 0,8-1,0 мкм и диаметром 0,3-0,4 мкм. Они располагаются между макрофибрилами коркового слоя в межмакрофибрилярном веществе. В сильно природно окрашенных шерстяных волокнах гранулы располагаются в паракортексе в большем количестве, чем в ортокортексе.

Основные цвета шерстяного волокна следующие: белый, светло-серый, светло-коричневый, темно-серый, темно-коричневый и черный. Шерсть чисто белого цвета является наиболее ценной для производства шерстяных изделий, так как ее можно окрашивать в любые цвета [44, 61].

Влажность и гигроскопичность. Влажностью шерсти называют количество влаги, поглощенной из воздуха и выраженной в процентах к весу волокна. Влага находится в шерсти в виде химически связанной влаги (до 5% влагосодержания) и влаги, связанной порами волокна (влаги набухания).

Волокна шерсти обладают высокой гигроскопичностью, то есть способностью абсорбировать влагу из воздуха и отдавать ее обратно. Наибольшее количество влаги поглощают пуховые волокна, а наименьшее – мертвый волос. Тонкая шерсть имеет наибольшую влажность, так как она в том же объеме, что и грубая шерсть, содержит большее количество волокон.

Мытая шерсть в рыхлом состоянии поглощает больше влаги, так как к волокнам облегчен свободный доступ воздуха. Норма влажности мытой шерсти различной тонины установлена ГОСТ. Для тонкой и помесной однородной – 17%, а для грубой и помесной неоднородной – 15%. Для грязной шерсти норм влажности не существует.

Чрезмерная влажность шерсти увеличивает ее вес, при этом создаются условия для окисления волокна и развития микроорганизмов, что ведет к потере прочности шерсти и изменению ее цвета. При недостаточной влажности волокно становится сухим и хрупким, его удлинение и упругость уменьшаются, что негативно сказывается при прядении и чесании [44, 61].

Прядильная способность. Для выработки тканей различных видов шерсть перерабатывают в пряжу различной толщины.

Исходя из показателей использования шерсти в прядении, определяют ее прядильную способность. Прядильная способность выражается максимальной длиной пряжи в километрах, полученной из 1 кг шерсти (от смеси) в нормальных производственных условиях [44, 61].

Валкособность и свойлачиваемость. Под валкособностью понимают свойство шерстяных волокон перемещаться, сцепляться и переплетаться в процессе валки. В результате валки размеры изделий сокращаются по всем направлениям и они приобретают необходимую плотность и механическую прочность.

Следует различать понятия свойлачивание и валкособность. Свойлачивание представляет собой сближение и некоторое перепутывание волокон. Из всех текстильных волокон шерсть обладает наиболее выраженной способностью свойлачиваться. При свойлачивании изделия сокращаются, как правило, только по толщине. Основными факторами свойлачивания шерсти являются чешуйчатое строение волокон, влажность и механическое воздействие.

Чешуйки на поверхности волокон наружным краем направлены от основания к верхушке волокна. Если два волокна тянуть относительно друг друга в противоположные стороны за основание, между ними возникает незначительное трение. Если волокна тянуть за верхушки относительно друг друга, то трение между ними значительно увеличивается. При этом чешуйки одного волокна цепляются за чешуйки другого. Если удалить чешуйки, то шерсть не свойлачивается [35].

Шерсть также не свойлачивается в сухом состоянии, поэтому немаловажную роль в процессе свойлачивания играет влага. При набухании волокна чешуйки открываются, грани раздвинутых чешуек выступают вперед, способствуя лучшему сцеплению. Коэффициент трения набухшего волокна примерно в три раза выше коэффициента трения сухого волокна.

Кроме того, для свойлачивания необходимо механическое воздействие, которое может быть различным. Периодическое механическое воздействие приводит к образованию петель. Волокна своим основанием проходят в образующиеся петли, а при сокращении длины волокон петли уменьшаются и затягивают их. Таким образом, в результате механического воздействия и сил

трения происходит процесс свойлачивания при промывке и валке шерсти.

Свойлачивание усиливается под влиянием температуры и химических реагентов. Например, растворы кальцинированной соды усиливают набухание волокна, а, следовательно, и свойлачивание [44, 61].

1.2.3.2. Отношение шерсти к физическим и химическим воздействиям. Способность шерстяного волокна вступать в химические реакции определяется первичной структурой, то есть химическим строением, а скорость и, следовательно, глубина протекания химических реакций зависят от диффузионной проницаемости волокна – от надмолекулярной и гистологической структуры.

По химическому строению кератин шерсти – это полипептид с богатым набором боковых функциональных групп. Как полипептид кератин шерсти способен претерпевать гидролитическую деструкцию. Имея в боковых радикалах высокорекреационноспособные $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{S}-\text{S}-$ и другие группы, а на концах $-\text{NH}_2$ и $-\text{COOH}$ группы, кератин шерсти способен вступать во множество нуклеофильных реакций (окисления и восстановления, алкилирования, ацилирования и др.) [33].

Амфотерные свойства шерсть проявляет из-за наличия в боковых цепях amino- и карбоксильных групп. Белковые молекулы находятся в ионизированном состоянии и имеют вид биполярного иона. Значение рН, при котором белок не несет заряда, называют изоэлектрической точкой. Общий заряд белка при рН ниже изоэлектрической точки является положительным. Наоборот, при рН выше изоэлектрической точки общий заряд белка – отрицательный. Изоэлектрическая точка для шерсти, то есть состояние, характеризующееся одинаковыми проявлениями кислотных и щелочных свойств, когда кератин, являясь нейтральным, не имеет электрического заряда, находится в пределах значений рН раствора от 4,2 до 4,8 [36].

Отношение к действию кислот и щелочей. Гидролитическое действие, приводящее к разрушению волокон, потере механической прочности,

вызывают концентрированные растворы минеральных кислот. Разбавленные растворы кислот при нагревании и концентрированные кислоты без нагревания шерсть заметно не разрушают. Интенсивные процессы гидролиза происходят также у шерсти, ранее подвергнутой какому-либо окислительному воздействию, при котором окисляется цистин. Широко известен факт, когда шерсть, обработанная окислителями с целью снижения валкоспособности, сильнее повреждается при последующем крашении [35].

Длительная обработка разбавленными растворами кислот вначале приводит к разрушению солевых, затем полипептидных связей, а потом к частичному растворению шерсти. Кислоты также могут вызывать перезарядку волокна, которое приобретает в кислой среде избыточный положительный заряд, что используется при крашении кислотными красителями.

Кератин шерсти неустойчив к действию щелочей и при взаимодействии с ними ведет себя как кислота. При щелочном гидролизе происходит разрушение не только полипептидных связей, но и дисульфидных и других надмолекулярных структур. Степень гидролитического разрушения кератина в значительной мере зависит от условий: природы щелочного агента, его концентрации, температуры процесса, а также состояния шерстяного волокна.

Растворимость шерсти в разбавленных щелочах (0,1н раствор NaOH) при невысокой температуре (65°C) в течении 1 ч зависит от степени повреждения волокна, природы и количества поперечных связей и является наиболее простым и стандартным методом оценки указанных показателей.

Отношение к действию ферментов. Шерсть по сравнению с другими белковыми веществами более устойчива к действию протеолитических ферментов [35] и в обычных условиях происходит растворение не более 10% массы исходного волокна. Под влиянием протеолитических ферментов, таких как трипсин, пепсин и др., происходит разрушение кератина шерсти по пептидным и дисульфидным связям.

Отношение к действию восстановителей и окислителей. Восстановление

шерсти, которое может производиться различными восстановителями, протекает по дисульфидным связям цистина с образованием сульфгидрильных группировок, что приводит к резкому снижению физико-механических свойств шерсти. Кроме того, на восстановлении цистиновых связей и их модификации основан ряд процессов придания шерстяным материалам формоустойчивости и несвойлачиваемости. Восстановители используются также в процессе беления шерсти и как антихлорирующие агенты после обработки волокна хлором и его соединениями.

Кератин шерсти является чувствительным к действию окислителей, однако они применяются в некоторых технологических процессах. Окислению подвергаются как пептидные связи основных цепей, так и поперечные дисульфидные связи и сульфгидрильные группы кератина.

Харрис М. и Смит А.Л. [62] считают, что промежуточными продуктами окисления с неразрушенной S-S-связью могут быть монооксид R-SO-S-R, диоксид R-SO₂-S-R, триоксид R-SO₂-SO-R, тетраоксид R-SO₂-SO₂-R, а при разрушении дисульфидной связи остатки цистеинсульфеновой R-SOH, цистеинсульфиновой R-SO₂H и цистеиновой R-SO₃H кислот. Характер протекаемых реакций определяется природой окислителя и условиями его воздействия на кератин. Основным конечным продуктом окисления под действием пероксида водорода, хлора, брома, избытка надмуравьиной и надуксусной кислот является цистеиновая кислота. Кроме того, ряд окислителей при определенных условиях может воздействовать на фенольные, индольные, тиоэфирные, имидазольные группы, а также пептидные связи, приводя к окислению соответствующих аминокислотных остатков и частичной деструкции полипептидных цепей.

Пероксид водорода при действии на кератин шерсти, в первую очередь, окисляет серосодержащие аминокислотные остатки – цистеин и метионин. В присутствии органических кислот или ионов металлов реакция протекает более широко, затрагивая остатки цистина, триптофана и тирозина.

Органические надкислоты (надуксусная, надмуравьиная) являются более специфическими окислителями шерсти, реагируя с триптофаном, метионином и цистином [63-65].

Реакции шерсти с галогенами (хлором, фтором, бромом и йодом) протекают по-разному. Наиболее активным в реакциях с кератином является фтор, однако чаще применяют хлор и его производные. При действии фтора реакция разрушения S–S-связей протекает настолько интенсивно, что в результате выделяются газообразные фтористые соединения серы SF₆ и S₂F₂.

Хлор способен окислять большинство аминокислотных остатков, но особенно интенсивно он действует на цистин и тирозин. Александром П. и Хадсоном Р.Ф. [35] отмечается образование новых поперечных связей – сшивок в хлорированной шерсти. Кроме того, в щелочной среде растворы гипохлорита натрия вызывает пожелтение и огрубление волокна. Для снижения скорости хлорирования шерсти используют различные органические хлорамины и хлорамины, такие, как препараты хлорамин Т, хлорегал Д, мелафикс, дихлоризоциануровая кислота и ее соли и др.

Отношение к действию воды и пара. Гидрофильные свойства кератина, обусловленные химическим строением, проявляются в высокой гигроскопичности шерсти (влагопоглощение – 17% при относительной влажности воздуха 65%) и равномерной набухаемости в воде (36%). Шерстяные волокна набухают преимущественно в поперечном сечении, размеры которого при насыщении влагой возрастают на 18-20%, в то время как длина волокон увеличивается только на 1%-2%. Проникание влаги внутрь структуры волокон, естественно, разрыхляет ее и уменьшает силы взаимодействия между цепями. При этом ослабляется также взаимное притяжение в продольном направлении противоположно заряженных центров солевых связей, способствующие образованию внутримолекулярной складчатости и извитости. Это приводит к изменению физико-химических свойств волокон, вызывая уменьшение их сопротивления растяжению, что и

проявляется в наибольшей степени при обработке кипящей водой или паром.

При одинаковой длительности и температуре обработки вода действует на шерсть более разрушительно, чем пар.

Отношение к действию нагревания. Шерсть является термочувствительным волокном – теряет свои физико-механические свойства во время сушки при температуре 100⁰С-105⁰С. Деформация волокон, осуществляемая во влажной атмосфере или холодной воде, полностью обратима, длительное же нагревание шерсти при высокой температуре и избыточном давлении может привести не только к необратимому повреждению волокна [31, 33-35], но и к полному его растворению [33].

1.3. Основные направления современных способов модификации шерстяного волокна

Изучив химический состав и структуру волокна шерсти, можно сделать вывод, что шерстяные текстильные материалы обладают значительным удлинением, подвержены потере прочности, нежелательной усадке и свойлачиванию не только в процессе эксплуатации, но и в процессе отделки (например, при промывке, белении и крашении). Кроме того, особенность гистологического строения волокон шерсти, а именно наличие кутикулы, препятствует проникновению внутрь его красителей и других текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ). Направленное изменение поверхности волокна с максимальным сохранением его природных свойств позволит в определенной степени улучшить его технологические показатели, повышая потребительские качества выпускаемых текстильных материалов.

Традиционно модификация поверхности текстильных материалов, в основном, осуществлялась с применением химических и биологических веществ. Однако в конце XX века начали проводить масштабные исследования возможности применения физических явлений для модификации волокон.

Такая переработка позволяет значительно улучшить строение, основные свойства пряжи, нитей и изделий, придать им новые ценные свойства, повысить технико-экономические показатели, увеличить объемы производства, расширить ассортимент и области использования текстильной продукции.

В современных условиях рыночных отношений для отечественной легкой промышленности освоение процесса модификации шерстяного волокна должно стать важной задачей. Украина имеет огромную потребность в шерсти и значительный потенциал ее производства, поэтому текстильные предприятия, работающие на импортном сырье, могут при согласованной работе с агропромышленным комплексом обеспечить себя шерстяным волокном в необходимом количестве.

Модифицированное шерстяное волокно можно получить на различных стадиях обработки волокна разными способами: химическими, биохимическими, физическими, а также их комбинациями, поэтому целесообразна разработка унифицированной классификации способов модификации и характеристики комплекса показателей приобретаемых свойств шерстяного волокна (рис. 1.10-1.12).



Рис. 1.10. Схема технологии переработки шерстяного волокна

Промытая шерсть обладает рядом недостатков, среди которых значительная свойлачиваемость, плохое смачивание и низкая скорость крашивания, что обуславливает необходимость проведения процесса модификации шерстяного волокна (рис. 1.10). В производственных условиях модификация шерстяного волокна может осуществляться на различных технологических стадиях его переработки.

В настоящее время можно выделить три принципиальных способа модификации шерстяного волокна: химический, биохимический и физический (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Способы модификации шерстяного волокна

Целью модификации является частичное разрушение находящегося на

поверхности волокон гидрофобного чешуйчатого слоя, что приводит к улучшению геометрических, физико-химических, технологических, сорбционных и химических свойств волокна. Все эти свойства в свою очередь обусловлены строением волокна и характеризуются комплексом показателей (рис. 1.12).



Рис. 1.12. Комплекс показателей свойств шерстяного волокна

Данные, представленные на рис. 1.11, свидетельствуют о том, что все существующие на сегодняшний день способы модификации имеют недостатки. Однако следует отметить, что вследствие экологических, экономических и технологических факторов наиболее перспективными являются физические методы воздействия на шерсть.

Далее целесообразно рассмотреть особенности уже известных различных способов модификации шерстяного волокна.

1.3.1. Химические способы модификации шерстяного волокна.

Модификация шерстяных волокон химическими методами подразумевает обработку волокна различными химическими соединениями с целью изменения свойств поверхности волокна, его сорбционной способности по отношению к воде и технологическим растворам. Все данные способы модификации основаны на частичной деструкции поверхности кутикулы, что приводит к

снижению свойлачивания шерсти.

Наиболее старым и известным способом изменения поверхности является хлорирование водными растворами гипохлорита натрия, газообразным хлором или хлорсодержащими органическими веществами, например, солями дихлоризоциануровой кислоты (ДХИЦК), а также путем воздействия перманганата, озона и спиртовых растворов щелочей [34, 36, 52]. Общий недостаток применения данных веществ – это необходимость тщательного контроля параметров процесса, вследствие того, что существует вероятность повреждения волокна и снижение его физико-механических показателей.

Макинсон К.Р. [50] было показано, что как при сухом хлорировании, так и при хлорировании в водных средах, происходит размягчение клеток кутикулы, что является результатом ряда процессов окисления, разрыва дисульфидных связей и частичной деструкции или гидролиза полипептидных цепей. После разрыва дисульфидных связей в результате окисления в кутикуле, содержащей много цистина, образуется большое количество групп SO_3^- . Некоторые протеины становятся растворимыми в воде, однако в силу больших размеров они не могут диффундировать через клеточные мембраны кутикулы. Это приводит к тому, что при увлажнении волокна происходит значительное набухание и размягчение экзокутикулы и клетки кутикулы становятся легкодеформируемыми и высокоэластичными [52].

С целью сглаживания поверхности волокна и придания ему свойств несвойлачиваемости помимо размягчения чешуек может быть использовано также частичное или полное их разрушение. Однако если чешуйчатый слой полностью удалить с волокна, то оно становится практически несвойлачиваемым и приобретает шелковистый блеск и скрип. На практике такие способы не могут быть применимы, так как они сопряжены со значительным повреждением коркового слоя волокна.

Чаще всего на практике применяются методы, приводящие к частичному разрушению поверхности чешуйчатого слоя, особенно с откалыванием

выступающих кончиков чешуек (действительных и ложных), что и приводит их к сглаживанию. В основном это хлорирование газообразным хлором и различными водными растворами хлорсодержащих соединений, а также другие окислительные обработки в водной среде.

Мичельбек Г. и Книттель Х. [50] считают, что кроме повреждения и размягчения клеток кутикулы определенную роль в предотвращении свойлачивания играет изменение электростатических свойств шерсти в связи с образованием в экзокутикуле значительного количества заряженных групп. Были проведены серии экспериментов по исследованию процесса свойлачивания химически модифицированной шерсти, содержащей избыточные отрицательные и положительные заряды, хлорированной шерсти и шерсти, обработанной высокореакционноспособной полиамидэпихлоргидринной смолой по технологии „Херкосетт“. При этом разными авторами были получены противоречивые результаты, поэтому вопрос о влиянии электростатических зарядов на способность волокна к свойлачиванию остается открытым.

Некогда распространенный для снижения свойлачивания классический способ хлорирования гипохлоритами в кислой среде теперь используется самостоятельно в ограниченных масштабах. Процесс проводят непрерывно или периодически. Он требует строгого контроля во избежание ощутимого повреждения волокна. Поскольку для снижения свойлачивания при окислительных обработках необходимо ограничиться размягчением кутикулы по возможности без удаления клеток кутикулы и повреждения кортекса, то процесс необходимо осуществлять с высокой скоростью. Однако при этом трудно достичь равномерности обработки волокон, поэтому очень важен выбор оптимальных условий, обеспечивающих достаточную скорость процесса и равномерность обработки. Обычно условия подбираются путем варьирования ряда параметров: значения рН раствора, природы и концентрации окислителя, времени его воздействия на волокно, температуры процесса, добавления солей

и др. В настоящее время хлорирование шерсти гипохлоритом используется так же, как первая стадия процесса „Херкосетт“, с последующим нанесением смолы на специальном оборудовании.

Широкое использование в целях снижения валкособности шерсти находит ДХИЦК и ее натриевая и калиевая соли. За рубежом способы с использованием ДХИЦК и ее солей имеют различные торговые названия: Базолан DC, Фиклор 60S, ACL60, SDB60 и 63, Орсид и др. Хлорирование ДХИЦК и ее солями - более удобный и легкоконтролируемый способ, хотя и более дорогой. Однако и здесь наблюдается повреждение волокна [50, 66].

В связи с появлением экономичных генераторов озона проводятся работы по использованию газообразного озона и обогащенной озоном воды для снижения валкособности шерсти. Длительность обработки шерсти озоном зависит от условий (концентрации озона, степени увлажнения шерсти, температуры и др.) и составляет 1-5 мин. В результате озонирования происходит некоторое падение прочности волокна и величины трения во влажном состоянии относительно стеклянной подложки, но возрастает адгезия волокон друг к другу, что несколько увеличивает прочность пряжи. Недостатком способа являются токсичность и неустойчивость озона, вследствие чего его нужно получать непосредственно перед использованием [68-71].

Обработка поверхности волокна химическими препаратами необходима не только для снижения свойлачивания, но и для увеличения доступа молекул красителей внутрь шерстяного волокна. С этой целью проводят предварительную обработку соединениями, обладающими щелочными свойствами: трибутилфосфин, соли аммония, бутилат калия и др. [32].

Лиэдер Д.Д. и Риппон Д.А. [32, 72, 73] установили, что модификация, происходящая на поверхности кутикулы под влиянием восстановительной обработки, связана с удалением в щелочной среде прочно сорбированных химически связанных липидов F-слоя, ответственных за гидрофобность

поверхности шерстяного волокна. Авторы показали, что в результате такой обработки на поверхности волокна возникают новые гидрофильные группы, поэтому увеличивается смачивание и влагопоглощение ткани.

Для предварительной обработки шерсти перед крашением известно применение некоторых амидов. Выбор амидов обусловлен предположением, что в процессе обработки в растворах карбонильные группы кератина шерсти способны образовывать водородные связи с неионизированными аминогруппами мочевины. В свою очередь ионизированные аминогруппы амида взаимодействуют с карбоксильными группами шерстяного волокна, блокируя их и сообщая волокну положительный заряд, благодаря чему оно становится более восприимчивым к кислотным и кислотнo-протравным красителям. Кроме того, в присутствии амида силы взаимодействия между молекулами воды и гидрофильными группами протеина шерсти значительно ослаблены [31, 32, 74].

Воздействие алкиламинов (метил-, этил-, бутил-, октил-, гексиламина) на шерстяное волокно также основано на увеличении количества положительно заряженных центров в кератине в результате некоторого разрушения поверхности волокна при щелочной обработке. Однако процесс обработки волокна следует строго контролировать, так как высококонцентрированные растворы аминов вызывают деструктивные изменения кератина шерсти. Также большинство аминов обладают неприятным запахом [31, 32].

Общим недостатком воздействия химических реагентов на волокна шерсти является высокая опасность повреждения волокна и снижение его физико-механических показателей, что требует тщательного контроля параметров процесса, а также негативное влияние применяемых химических соединений на окружающую среду.

1.3.2. Биологические способы модификации шерстяного волокна. В настоящее время биотехнологии находят достаточное широкое практическое применение на всех стадиях отделочного производства текстильных

материалов. Это связано с бурным развитием энзимологии, генной инженерии и микробиологии.

Одним из самых распространенных направлений биотехнологии является энзиматическая технология, основанная на использовании природных катализаторов – ферментов (энзимов) гидролитического типа.

Ферменты представляют собой катализаторы белковой природы (биокатализаторы), обладающие способностью многократно ускорять химические реакции и характеризующиеся высокой специфичностью, то есть избирательностью и направленностью действия.

Однако, используя ферменты в отделочном производстве, необходимо контролировать и управлять ферментативными реакциями, чтобы защитить текстильный материал от биодеструкции и в дальнейшем не навредить здоровью человека [75].

Анализ научно-исследовательской информации по вопросу использования выделенных и очищенных ферментов в шерстяном производстве позволяет выделить два направления. Во-первых, это технологии, основанные на применении ферментов липатической активности или их композиции с протеазами для удаления загрязнений и сопутствующих примесей на стадии первичной обработки шерсти. Второе направление базируется на использовании ферментов для придания шерстяным материалам новых эффектов, например, снижения пиллингуемости, устойчивости к усадке, повышении крашения [76-81].

На сегодняшний день при обработке шерсти, в основном, используют три различные группы ферментов: липазы, липопротеинлипазы и протеазы, которые соответственно могут ускорять разложение молекул липидов, протеинов или полипептидов. Липазы – ферменты, способные катализировать превращение животных и растительных жиров в водорастворимые производные. Липопротеинлипазы – энзимы, относящиеся к классу липаз, расщепляют триглицериды самых крупных по размеру и богатых липидами

липопротеинов. Протеазы – группа ферментов протеолитического действия, которые способствуют гидролизу белков различной природы до низкомолекулярных пептидов и аминокислот [82, 83].

Совершенствование технологии промывки шерсти с применением липаз позволило получить более чистую и белую шерсть, чем при использовании традиционной технологии промывки в растворе поверхностно-активных веществ (ПАВ). На первой стадии процесса используются ПАВ и химические вещества, способствующие устранению легко удаляемых загрязнений. На второй стадии обеспечивается длительное взаимодействие шерсти с раствором, содержащим моющие вещества и фермент, способствующий полному устранению трудно удаляемых загрязнений [84].

Известен способ промывки шерсти с использованием комплекса панкреатических ферментов, включающих в себя три фракции: липазу, амилазу и протеазу. Промывку рекомендуется осуществлять в три стадии:

- ферментативная обработка при температуре 42-55°C и концентрации ферментов 1%-3% от массы обрабатываемого волокна;
- промывка в растворе неионогенного ПАВ при концентрации 1-3 г/л;
- промывка водой [85].

Однако, большинство технологий, основанных на использовании ферментов протеолитической активности, рекомендуются для целенаправленной модификации внешней поверхности шерстяных волокон для придания изделиям из них новых эстетических и потребительских свойств – мягкость, драпируемость, антипиллингуемость, несвойлачиваемость [86-93].

Вместо процесса хлорирования предлагают различные способы ферментативной модификации поверхности шерстяного волокна. Так, антисвойлачивающий эффект при ферментативной обработке с использованием различных протеаз и их композиций с липазами, липопротеиновыми липазами основан на частичном разрушении структуры чешуйчатого слоя волокна. Обработка шерсти энзимом, продуцируемым *Streptomyces fradial*,

концентрацией 1-5 г/л в течение 30-60 мин. при температуре 50°C и значения рН раствора 7,5 приводит к уменьшению свойлачиваемости [94]. В работах [95, 96] показано, что модифицированная шерсть сорбирует меньше красителя, чем хлорированная, но различие сглаживается по мере увеличения длительности обработки и концентрации энзима.

В работе [97] предлагаются композиции на основе ферментов-продуцентов *Extremozymes* и ПАВ. Показано, что ферментативный протеолиз волокна позволяет получить не только эффект антисвойлачиваемости, но и увеличить степень выбирания красителя из красильной ванны при одновременном улучшении прочности получаемых окрасок.

Для обработки пряжи, шерстяной гребенной ленты из смеси волокон разработаны коммерческие препараты „Lanazym“ и „Basolan“. Полученные образцы шерсти отличаются высокой степенью белизны, мягкостью, отсутствием пиллинга, однако при этом необходим строгий контроль длительности операции с учетом особенностей аппаратного оформления процесса, интенсивности механического воздействия на ткань и качества исходного сырья [98].

Концерн „Clariant“ (Швейцария) разработал композицию ферментов гидролаз, которая имеет протеолитические, липолитические и эфиролитические свойства, – Бактозоль WO. Специфический протеолиз в данном случае сосредоточен на периферийных участках поверхности экзокутикулы шерсти. Изменение химического состава шерстяного волокна за счет трансформации липопротеинов в цистииновою кислоту позволяет целенаправленно модифицировать волокно и исключать его глубокое повреждение.

Технология, получившая название „БИО-ЛАНА“, позволяет снизить усадку после 5 циклов машинной стирки с 49% до 4%, а в сочетании с Бактозолом WO довести до нуля. Для удаления жировых загрязнений и получения эффекта мягчения, так называемого грифа „кашемир“, рекомендована обработка Бактозолом WO в сочетании с ПАВ Сандокпином РС

в течении 10-40 мин. [99].

На основе сравнительного анализа шерстяного волокна после воздействия различных протеаз, таких как сериновые протеазы Novolan L („Novozyme“), металлопротеазы и протеазы микробного происхождения AFP2000, („Genencor Inc.“, Австрия), цистеиновые протеазы Corolase L10 („REG“), выявлены препараты, позволяющие получить максимальный прирост белизны, мягкость и эффект безусадочности. При обработке шерстяных нитей протеолитическим комплексом Novolan L за счет поверхностного гидролиза волокон достигается эластичность, износоустойчивость, более высокая драпируемость при низкой свойлачиваемост обрабатываемых тканей [100].

Исследованиями текстильной научно-исследовательской ассоциации Индии выявлено, что антипиллинговые свойства и устойчивость к свойлачиванию при применении трансглютоминаз достигаются за счет увеличения количества поперечных связей в биополимере [101].

В результате воздействия на шерстяное волокно протеаз типа Subtilisin („Novo Nordisk“) концентрацией от 0,5% до 5% от массы образца деградация протеина не сопровождается выходом низкомолекулярных продуктов, а, наоборот, отмечается некоторое увеличение стабильности биополимера. Этот эффект использован в технологии обработки в процессах низкотемпературного крашения шерстяного волокна от 50°C до 90°C [102].

Известны также способы ферментативной обработки в сочетании с нетрадиционными способами обработки шерсти, основанными на использовании ультразвука, надкритических жидкостей, плазмы. Цели, достигаемые при этом, могут включать в себя получение специальных эффектов, повышение качества продукции, сокращение расхода воды при крашении шерстяных изделий и др. Так, разработан способ противоусадочной отделки шерстьсодержащих текстильных материалов, заключающийся в совмещении ферментативной обработки и воздействии низкотемпературной плазмы. В качестве ферментов использованы протеаза Esperaza („Novo

Nordisk“), кератиназы Savinaza („Novo Nordisk“) и Biosoak („Daiwa Kasei“, Тайвань). Ферментативную обработку рекомендуется проводить при модуле ванны 1:20, значении pH раствора 8 и температуре 50°C [103].

Разработаны технологические регламенты совмещенных процессов полировки и карбонизации, позволяющие повысить прочностные свойства текстильных материалов за счет усадки, а также увеличить мягкость и эластичность ткани. Ферментативная обработка препаратом Biocarbo („Biocarbo“, Португалия) позволяет полностью удалить остаточные целлюлозосодержащие примеси и не требует последующей операции нейтрализации, что предусматривается классическими технологиями отделки [104].

Известны технологии энзиматической „полировки“ и карбонизации шерстьсодержащих текстильных материалов (шерсть 45-80%, полиамид – 20% или полиакрилонитрил – 10%) на стадии заключительной отделки с использованием биферментных коммерческих препаратов Ректорo1 РТ 100 („Rektowin“, Польша). Данный препарат содержит ферменты целлюлатической и протеолитической активности. Однако, достигаемые в результате обработки эффекты мягчения сопровождаются потерей массы на уровне 1%-4% [105, 106].

Таким образом, ферментативные технологии подготовки шерстяных материалов базируются на индивидуальном применении протеаз или липаз, так и их комбинаций с традиционными технологиями, что в целом повышает экономичность и экологичность процессов. Однако воздействие ферментов на волокна шерсти неравномерно и отдельные волокна могут сильно повреждаться под действием энзима [77-79, 87, 88], что требует строгого контролирования процесса. Также ферментные препараты обладают повышенной термочувствительностью, высокой стоимостью и не являются универсальными.

1.3.3. Физические способы модификации шерсти. Одним из перспективных способов модификации шерстяных текстильных материалов является применение физических методов, поскольку не всегда экономически и

экологически оправдано использование химических веществ.

Физические методы воздействия на шерстяное волокно предусматривают применение электрического разряда. Для модификации шерстяного волокна используют различные виды электрического разряда: тлеющий разряд в разреженной атмосфере, факельный и коронный разряды. Общее свойство этих разрядов – наличие пространства, заполненного ионизированным газом (плазмой), в котором газовые ионы перемещаются с достаточно высокими скоростями под влиянием сильного электрического поля. При этом важно, чтобы температура обработки была ниже температуры разрушения материала [31, 107-110].

Плазма может быть разделена на три основных типа в зависимости от вида газа, в атмосфере которого она возбуждается: химически активная, химически неактивная и полимерообразующая. Термины „химически активная“ и „химически неактивная“ плазма основываются на участии используемого для ее создания газа в химических процессах в газовой фазе или на его включении в состав твердой фазы путем образования новых химических связей.

Плазма инертных газов относится к химически неактивному типу плазмы, в условиях которой могут осуществляться процессы ионизации молекул или распыление материалов, но отсутствуют химические реакции, протекающие с образованием продуктов. Химически активные типы плазмы реализуются в разрядах паров органических и неорганических соединений, например таких, как O_2 , N_2 и CF_4 .

Плазма представляет собой газ, часть молекул которого ионизирована и состоит из нескольких компонентов. Совокупность частиц газа, не обладающих электрическими зарядами, обычно называют нейтральными частицами. К ним же относятся молекулы, атомы в основном состоянии или в различных возбужденных квантовых состояниях, а также радикалы-частицы с неспаренными электронами. Кроме них плазма содержит положительно заряженные ионы молекул исходного газа, образующиеся, в основном, в

возбужденном состоянии в результате потери одного, двух или более электронов. В плазме имеются и отрицательные носители зарядов, в основном, электроны.

Полностью концентрированный газ называют высокотемпературной плазмой. Частично ионизированный газ, содержащий наряду с заряженными частицами также нейтральные компоненты, называют низкотемпературной плазмой. В плазмохимических процессах используют только низкотемпературную плазму. Обычно плазма, используемая в химической технологии, находится при пониженном давлении в электрическом поле. Под действием разности потенциалов электроны, обладающие ничтожной массой ($1/2000$ от массы протона), с большой скоростью устремляются к положительному электроду и, имея большую длину свободного пробега в вакууме, приобретают энергию (температуру), существенно превышающую энергию тяжелых частиц. В этом случае формируется низкотемпературная плазма, характеризующаяся различной средней температурой компонентов.

Источником энергии в разряде является электрическое поле, ускоряющее заряженные частицы, в основном электроны, которые при соударениях передают энергию молекулам. Появляющиеся возбужденные молекулы, ионы и свободные радикалы являются химически активными и могут участвовать в первичных актах процессов, вслед за которыми могут происходить различные вторичные химические реакции [105, 109, 111-113].

Плазма соответствует состоянию сильно ионизированного газа или пара, характеризующегося электропроводностью и являющегося в то же время в целом электронейтральным, сильно нагретым и вязким.

Основные компоненты плазмы:

- поток электронов;
- поток ионов, возбужденных молекул, атомов, радикалов;
- кванты жесткого ультрафиолетового излучения.

Низкотемпературная, холодная, неравновесная плазма и тлеющий разряд

– это термины-синонимы одного типа процесса. Химия плазмы реализуется в неравновесных условиях, и реакции могут протекать при относительно низкой температуре газа.

Применение плазмы в отделке шерсти имеет ряд преимуществ, поскольку подобная обработка экологична по сравнению с традиционным хлорированием, в результате которого выделяются органические хлориды, поступающие в сточные воды.

Поверхностная модификация шерстяного волокна при плазменной обработке осуществляется за счет травления и окислительной модификации. После обработки плазмой чешуйчатый слой частично разрушается на глубину 30–50 нм, затрагивая F-слой жирных кислот и A-слой кутикулы [114-118].

При обработке низкотемпературной плазмой глубинные слои шерстяного волокна затрагиваются незначительно. Под влиянием электронов и ионов плазмы происходит разрыв водородных связей в поверхностном слое волокна, возникают свободные радикалы и химически активные центры, которые взаимодействуют друг с другом и с продуктами, находящимися в точке разряда. При этом также происходит молекулярная перестройка поверхности волокна, заканчивающаяся через некоторое время после выхода из зоны разряда [119-121].

Химическая модификация шерстяных волокон плазмой приводит к образованию карбоксильных и сульфогрупп на поверхности волокна. Степень модификации пропорциональна времени обработки и концентрации кислорода в плазменном газе. Интересно, что и при обработке в азотной плазме поверхность волокна окисляется, что можем быть объяснено тем, что, с одной стороны, при пониженном давлении происходит удаление воды из волокна и ее смешение с плазменным газом, а, с другой стороны, имеет место взаимодействие образующихся на поверхности радикалов с атмосферным кислородом. В результате повышенной концентрации атомных групп образуется двойной электрический слой на поверхности волокна, что вызывает

электростатическое отталкивание волокон [31, 107, 122-125]. Кроме того, окисление цепей белка в кутикуле приводит к увеличению количества молекул в клетках. Повышенное за счет этого осмотическое давление приводит к большему набуханию клеток кутикулы. Благодаря большой мягкости таких образцов уменьшается трение между волокнами, за счет чего уменьшается свойлачиваемость. Эти эффекты аналогичны эффектам, полученным при отделке „Херкосетт“, но в отличие от нее при плазмохимическом методе обработки не выделяются и не поступают в сточные воды вредные вещества, не разрушается волокно, минимизируются проблемы коррозии [126-131].

В целом, преимущества плазмохимической технологии можно характеризовать следующим:

- увеличением производительности (продолжительность различных плазмохимических технологий составляет обычно 10^{-4} - 10^{-1} с, что в сотни и тысячи раз больше, чем в традиционных технологиях);
- сокращением числа технологических стадий;
- возможностью модификации поверхностей с целью изменения смачиваемости, адгезии и других показателей;
- возможностью снижения температуры реакции.

К недостаткам плазмохимических процессов можно отнести следующие:

- необходимость высокого расхода электроэнергии;
- малосвойлачиваемые свойства, приобретаемые волокном после плазмохимической обработки, не устойчивы к машинной стирке;
- невысокий ресурс работы плазмохимической аппаратуры.

В последние годы во многих отраслях промышленности находят все большее применение новые электрофизические методы обработки материалов, характеризующиеся большой концентрацией энергии, высоким давлением и температурой. К таким процессам относится высоковольтный электрический импульсный разряд в жидкости, практическое применение которого в различных технологических процессах производства впервые предложил

советский ученый Юткин Л.А., назвав это явление электрогидравлическим эффектом. Под его руководством были разработаны принципиальные конструкции промышленных установок различного назначения, проведены поисковые работы, подготовлены к внедрению и частично внедрены устройства и технологические процессы, позволяющие эффективно использовать электрогидравлический эффект (ЭГЭ) во многих отраслях промышленности [132].

ЭГЭ с первых дней его открытия был и остается постоянным источником рождения множества прогрессивных технологических процессов, которые сейчас уже широко применяются во всем мире. Этим обуславливается непреходящее значение и всевозрастающий интерес, проявляемый к нему в самых различных отраслях науки и техники [133].

Учеными Института импульсных процессов и технологий НАН Украины (г. Николаев) было подробно изучено явление возникновения и развития электроразрядной кавитации на всех стадиях электрического разряда в жидкости, а также принципы управления ЭРНОК. Разработан ряд ресурсосберегающих технологий глубокой переработки льноволокна с использованием ЭРНОК [134, 135]. Установлены оптимальные физические параметры обработки материала. Благодаря комплексу явлений, которые возникают при генерировании этого процесса (мощные импульсные электрические и магнитные поля, световое излучение, акустические излучения низкочастотного диапазона, интенсивные гидротоки, ударные волны, химические радикалы и радикальные группы, которые образуются вследствие разложения молекул воды), достигается определенный уровень воздействия на объекты, находящиеся в воде.

Разработана технология очистки шерстяного волокна от природных примесей с использованием ЭРНОК [136]. В ходе работы был исследован процесс электроразрядной обработки шерсти и определены его основные технологические параметры. Определено, что при уменьшении модуля ванны и

увеличении времени обработки эффективность электроразрядной очистки шерсти снижается вследствие усиления процессов ресорбции удаленных загрязнений. Установлено, что наиболее эффективно проводить очистку при модуле ванны $M=1:200$, который используется в классической технологии очистки шерсти, на протяжении 180 с при температуре $T=20-25^{\circ}\text{C}$.

Экспериментально установлено, что электроразрядной обработки индивидуально недостаточно для получения шерсти необходимой степени очистки. Во время процесса обработки происходит разрушение жировой пленки на поверхности волокна, что будет способствовать интенсификации ее дальнейшего удаления в растворе моющей композиции. Поэтому, рекомендовано проводить электроразрядную обработку в комплексе с промывкой в растворе моющего средства для полного удаления жировых примесей.

На основе комплексных исследований выявлено, что электроразрядная обработка способствует повышению качества мытой шерсти путем снижения свойлачиваемости шерсти. Методом термогравикалориметрии доказано, что в результате воздействия комплекса физико-механических факторов ЭРНОК повышаются сорбционные свойства шерстяных волокон, вероятно из-за частичной деструкция поверхности кутикулы.

Вследствие того, что до сих пор отсутствуют теоретически обоснованные закономерности влияния ЭРНОК на состояние среды и обрабатываемых текстильных материалов, что не позволяет широко использовать этот способ в отделочном производстве и обуславливает актуальность разработки научных основ модификации шерстного волокна с применение ЭРНОК.

РАЗДЕЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ, ОБЩИХ МЕТОДИК И ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика объектов исследования

Выбор объектов исследования обусловлен изучением рынка производства и потребления шерстяных текстильных материалов, всесторонним учетом показателей свойств волокон, влияющих на качество готовых изделий при их эксплуатации [1-29].

Для исследования было выбрано различное по тонине промытое шерстяное волокно: тонкое, полутонкое и грубое. В качестве неочищенной шерсти использовали только тонкое волокно [137].

Тонкая мериносковая шерсть характеризуется однородностью, мягкостью, эластичностью. Цвет белый, 70 качества, III длины, нормальная, промышленный сорт – 70 III н. [138].

Полутонкая цыгайская шерсть также характеризуется однородностью, штапельным строением (по сравнению с тонкой шерстью волокна в штапеле имеют более крупную извитость). Цвет белый, 50 качества, II длины, нормальная, промышленный сорт – 50 II н. [149].

Для грубой среднерусской шерсти характерно наличие косиц, состоящих из большого количества пуховых волокон и выделяющихся над ними переходных и остевых волокон. Цвет светло-серый, I длины [140].

Характеристики шерсти, которая была использована в работе, представлена в табл. 2.1.

**Физико-механические и технологические показатели применяемого
шерстяного волокна**

Наименование показателя	Класс волокна шерсти		
	тонкая мериновосовая	полутонкая цигайская	грубая среднерусская
1	2	3	4
Средняя тонины шерсти, мкм	19,40	26,60	31,20
Среднее квадратическое отклонение тонины, не более, мкм	±3,94	±9,00	±16,00
Средняя длина штапеля, мм неочищенной шерсти	51,2	–	–
очищенной шерсти	49,6	110-70	более 55
Влажность, %: неочищенной шерсти	9,45	–	–
очищенной шерсти	15,60	10-19	10-19
Относительная разрывная нагрузка, сН/текс: неочищенной шерсти	8,93	–	–
очищенной шерсти	8,32		
Зажиренность, %: неочищенной шерсти	20,70	–	–
очищенной шерсти	1,63	0,5-1,15	0,6-2,4
Содержание растительных примесей, %: неочищенной шерсти	7,2	–	–
очищенной шерсти	0,8	не более 1%	не более 1%
Содержание минеральных примесей, %: неочищенной шерсти	17,5	–	–
очищенной шерсти	1,54	не более 2,5%	не более 3,5%

1	2	3	4
Выход чистого волокна шерсти, %	48,6	–	–

В работе было использовано чистошерстяное волокно в виде ровницы производства ООО „Сумытекстильторг“. Характеристика ровницы представлена в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Физико-механические и технологические показатели применяемой шерстяной ровницы

Показатель	Значение
Нормальная линейная плотность, текс	1270
Поверхностная плотность, г/см ³	1,33
Разрывная нагрузка, Н	19
Относительное напряжение, МПа	26
Удлинение, %	18

Также в работе использовалась чистошерстяная камвольная ткань арт. 1С128ВМ, шириной 150 см, изготовленная из мериносового волокна, производства ОАО „Павловопосадская платочная мануфактура“

2.2. Методы обработки шерстяного волокна.

2.2.1. Электроразрядная обработка шерстяного волокна, растворов красителей и шерстомойной воды в условиях лабораторных экспериментов проводилась на лабораторной установке для электроразрядной обработки (рис. 2.1.), а также на полупромышленной установке „Вега-6“, схема которой представлена на рис. 2.2, рабочие характеристики электроразрядного оборудования – в табл. 2.2.

Характеристики оборудования

Наименование параметра	Величина
Род тока питающей сети	переменный, однофазный
Частота, Гц	50±0,1
Напряжение питающей сети, В	220±22
Коэффициент полезного действия, не менее	0,7
Коэффициент мощности, не менее	0,5
Рабочее напряжение, В	15000
Частота следования импульсов, Гц	1,5
Емкость конденсаторной батареи, мкФ	0,5
Потребляемая мощность, Вт	400

2.2.2. Хлорирование. Шерстяное волокно обрабатывали при температуре 18-20°C и модуле ванны М=50 кислым раствором гипохлорита натрия, который содержит:

активный хлор – 1 г/л;

серная кислота (конц.) – 1 мл/л.

Обработку проводили в течение 40 мин. при перемешивании. Далее материал промывали холодной водой, затем в растворе серной кислоты при концентрации 5% в течение 2-3 мин. и снова холодной водой. После этого с целью антихлорирования материал подвергали обработке раствором сульфита натрия при концентрации 2%, модуле ванны М=50, температуре Т=40°C в течение 15 мин. Затем шерсть промывали и высушивали [141].

2.2.3. Пероксидная обработка (беление) шерстяного волокна осуществлялась по периодическому способу. Волокно помещали в белящий раствор следующего состава (г/л):

пероксид водорода (30%) – 5;

силикат натрия – 2;

карбонат натрия – 0,5;

вода – до 1000 мл.

Обработку проводили при $M=30$ при $T=50^{\circ}\text{C}-55^{\circ}\text{C}$ в течении 45 мин. По окончании процесса беления волокно промывали холодной водой. Для нейтрализации остатка щелочи волокно обрабатывали на холоду в течении 10 мин. раствором уксусной кислоты концентрацией 2 г/л, а затем промывали холодной водой и высушивали [142-144].

2.2.4. Ферментная обработка шерстяного волокна проводилась ферментом щелочной протеазой. Образцы шерсти обрабатывали в растворе фермента концентрацией 1 г/л при $T=60^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин. После этого волокно промывали сначала в теплой воде при $T=40-45^{\circ}\text{C}$, а затем в холодной воде и высушивали [145].

2.2.5. Крашение шерстяного волокна в изотермических условиях кислотными красителями. Крашение шерсти кислотными красителями проводили периодическим способом по следующему рецепту, % (от массы материала):

краситель – 1;

сульфат натрия – 10;

уксусная кислота – 4.

Модуль ванны 50. Образцы подготовленного волокна помещают в приготовленный красильный раствор, нагретый до требуемой температуры. При крашении красильный раствор непрерывно перемешивали и поддерживали необходимый объем красильной ванны. По истечению установленного времени волокно вынимали из раствора, тщательно промывали холодной проточной водой, отжимали и высушивали [146-151].

2.2.6. Крашение основными красителями проводили периодическим способом по следующему рецепту, % (от массы материала):

краситель – 2;

сульфат натрия – 8;

уксусная кислота (30%-ная) – 6.

В красильную ванну при $T=60^{\circ}\text{C}$ вводили глауберову соль, уксусную кислоту до значения рН раствора 4,5. Затем вводили раствор красителя (при растворении основных красителей краситель замешивают с половиной необходимой уксусной кислоты и разбавляют горячей водой) и обрабатывали окрашиваемый материал в течение 10 мин. Далее красильную ванну нагревали до температуры $T=80^{\circ}\text{C}$ за 20 мин. Температуру крашения до $T=100^{\circ}\text{C}$ повышали медленно со скоростью 2°C в минуту. При кипении волокно обрабатывали еще 30 мин. После крашения ванну медленно охлаждали до температуры $T=70^{\circ}\text{C}$, затем волокно тщательно промывали холодной проточной и горячей водой, отжимали и высушивали [141-144, 146-151].

2.3. Методы испытаний шерстяного волокна

2.3.1. Подготовку шерстяного материала к исследованию и отбор проб проводили согласно ГОСТ 20576-88. Шерсть натуральная сортированная. Правила приемки и методы отбора проб [152].

2.3.2. Среднюю тонины шерстяного волокна определяли по ГОСТ 17514-93. Шерсть натуральная. Методы определения тонины [153].

2.3.3. Определение средней длины шерстяных волокон проводили согласно ГОСТ 21244-75. Шерсть натуральная сортированная. Метод определения длины [154].

2.3.4. Определение влажности шерсти осуществляли согласно ДСТУ ГОСТ 18080-2002. Вовна натуральна. Метод визначення вологості [155].

2.3.5. Определение относительной разрывной нагрузки штапеля шерсти осуществляли на динамометре ДШ-3М согласно ГОСТ 20269-93. Шерсть. Методы определения разрывной нагрузки [156].

2.3.6. Определение массовой доли жира в очищенном шерстяном волокне проводили согласно ГОСТ 21008-93. Шерсть натуральная мытая. Методы определения массовой доли жира [157].

2.3.7. Содержание растительных примесей в очищенной шерсти определяли согласно ГОСТ 20270-84. Шерсть натуральная сортированная. Методы определения содержания подстриги, перхоти и растительных примесей [158].

2.3.8. Определение содержания минеральных веществ в шерстяном волокне. Навеску волокнистого материала около 2 г подвергали озолению в фарфоровом тигле, предварительно доведенном до постоянной массы путем прокаливания. При озолении тигель должен быть прикрыт крышкой. Нагревание ведут сначала на очень слабом, но не коптящем пламени газовой горелки. Когда перестанут выделяться продукты сухой перегонки, нагревание постепенно усиливали и доводили тигель до начала красного каления. Содержание зольных веществ C , %, вычисляют по формуле:

$$C = \frac{m_3}{m_n} \cdot 100, \quad (2.1)$$

где m_3 – масса волокна после озоления, г;

m_n – масса навески волокна, г [143].

2.3.9. Определение белизны шерстяного волокна осуществляли по ГОСТ 18054-72 [159].

2.3.10. Потерю массы образцов шерсти в ходе обработки определяли весовым методом по формуле:

$$C = (m_n - m_k) \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m_n – начальная масса волокна, г;

m_k – конечная масса навески волокна, г [143].

2.3.11. Определение степени извитости шерстяного волокна производили по ГОСТ 13411-90. Волокно и жгут химические. Методы определения извитости [160].

2.3.12. Определение свалянности шерсти. Содержание свалянной шерсти M , %, определяли путем разбора проб весом 500 г, последующего взвешивания выбранных комочков свалянной шерсти и расчета по формуле:

$$M = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100 \quad (2.3)$$

где m_1 – вес кусочков свалянной шерсти, г;

m_2 – вес пробы, г.

За содержание свалянной шерсти в партии принимают среднее арифметическое результатов испытаний двух проб. Если эти результаты расходятся более чем на 1% (абсолютный), то испытывают третью пробу и определяют среднее арифметическое результатов трех испытаний [161].

2.3.13. Степень разрушения кератина шерсти оценивали по потере массы шерсти после воздействия мочевино-гидросульфитного реагента (МГР), растворов 0,1н NaOH и 4н HCl.

2.3.13.1. Определение растворимости шерсти в МГР. Навеску волокна массой 2 г, взвешенную с точностью до 0,0003 г, заливали раствором, который содержит 50% мочевины и 3% гидросульфита натрия, и выдерживали в воздушном термостате в течение 1 ч. при температуре $T=65^{\circ}\text{C}$ и модуле ванны $M=50$. После этого шерсть отфильтровывали, промывали 10 раз водой, дважды 60%-ной уксусной кислотой и дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем высушивали в сушильном шкафу при температуре $T=105^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Растворимость шерсти в МГР рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{m_1 - m_2}{m_2}, \quad (2.4)$$

где m_1 – начальная масса волокна шерсти, г;

m_2 – масса шерсти после воздействия МГР, г.

2.3.13.2. Определение растворимости шерсти в 0,1 н растворе NaOH.

Навеску волокна массой 2 г, взвешенную с точностью до 0,0003 г, заливали раствором гидроксида натрия 0,1 н концентрацией и выдерживали в воздушном термостате в течение 1 ч. при температуре $T=65^{\circ}\text{C}$ и модуле ванны $M=50$. После этого шерсть отфильтровывали, промывали 10 раз водой, дважды 60%-ной уксусной кислотой и дистиллированной водой до нейтральной реакции,

затем высушивали в сушильном шкафу при температуре $T=105^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы. Растворимость шерсти в 0,1 н растворе NaOH рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{m_1 - m_2}{m_2}, \quad (2.5)$$

где m_1 – начальная масса волокна шерсти, г;

m_2 – масса шерсти после воздействия NaOH, г.

2.3.13.3. Определение растворимости шерсти в 4 н растворе HCl.

Метод определения тот же, что и при определении растворимости шерсти в щелочи, но вместо 0,1 н раствора NaOH используют 4 н раствор HCl [141-144, 161].

2.3.14. Определение спектральных характеристик окрашенного шерстяного волокна осуществляли с использованием автоматической системы объектного измерения цвета. В ее состав входят: спектрофотометр „Chimteks“, IBM-совместимый компьютер, пакет прикладных программ для решения задач производственной колористики. Окраски были оценены при стандартном излучении D₆₅.

2.3.15. Определение устойчивости окраски к стиркам проводили согласно ГОСТ 9733.4-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам [162].

2.3.16. Определение устойчивости окраски к „поту“ проводили по методике II согласно ГОСТ 9733.6-83. Материалы текстильные. Методы испытаний устойчивости окрасок к „поту“ [163].

2.3.17. Определение устойчивости окраски к химической чистке проводили согласно ГОСТ 9733.13-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к органическим растворителям [164].

2.3.18. Определение устойчивости окраски к сухому и мокрому трению проводили согласно ГОСТ 9733.27-83. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению [165].

2.4. Общие методы и методики исследований

2.4.1. Растровая электронная микроскопия. Морфологические особенности шерстяных волокон изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO 1525 Gemini SEM (Germany). Для обеспечения стока электронов с поверхности на образцы напыляли тонкую пленку золота с палладием [166-169].

2.4.2. Лазерное сканирование поверхности шерстяной ровницы и ткани в трехмерном пространстве с помощью лазерного профилографа-профилометра Alicona 3D Infinite Focus [170].

2.4.3. Количественное определение содержания красителя на волокне. Метод основан на фотометрическом определении количества красителя в остаточной ванне путем колориметрирования. Основой фотометрического метода анализа является способность окрашенных веществ поглощать электромагнитные волны разной длины. Теоретическим обоснованием метода является закон Бугера-Ламберта-Бера, связывающий оптическую плотность раствора с его концентрацией:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot C, \quad (2.6)$$

где D – оптическая плотность исследуемого раствора;

ε – молярный коэффициент поглощения;

C – концентрация исследуемого раствора [167].

Измерения проводили на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-2, который предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности жидкостных растворов и твердых тел на участке диапазона длин волн от 315 нм до 980 нм.

Выбор светофильтра. Измеряют оптическую плотность раствора каждого красителя со всеми светофильтрами. Для дальнейшего исследования выбирали тот светофильтр, при котором анализируемый раствор имеет наибольшее значение оптической плотности.

Методика построения калибровочной кривой. Готовят маточный раствор, содержащий 0,2 г/л исследуемого красителя, из этого раствора готовится серия растворов, содержащих 0,15, 0,1 и 0,05 г/л исследуемого красителя. Полученные растворы колориметрируют и по полученным данным строят зависимость оптической плотности D от концентрации красителя C , г/л.

После крашения объем красильной ванны доводят до первоначального и определяют оптическую плотность раствора. Затем по калибровочному графику определяют концентрацию красителя в остаточной ванне. Концентрацию красителя на волокне определяют по формуле:

$$C_a = \frac{(\tilde{N}_\delta^i - \tilde{N}_\delta^e) \cdot V}{m}, \quad (2.7)$$

где C_a – концентрация красителя на волокне, г/кг волокна;

C_p^n и C_p^k – начальная и конечная концентрация красителя в растворе соответственно, г/л;

V – объем красильной ванны, мл;

m – масса волокна, г [141-143].

2.4.4. Характеристики поровой структуры и влагообменные свойства волокон шерсти определялись с помощью термогравикалориметрического (ТГК) метода согласно [171].

Для проведения опыта подготавливают образцы шерстяных волокон определенной массы. Образец помещается на дно кюветы и максимально увлажняется под вакуумом. Затем кювета с образцом помещается в баротермостат и проводится сушка в требуемом режиме и при определенных, но постоянных в течение опыта, параметрах среды. После проведения опыта проводится обработка кинетических кривых $m_b(t)$, $T(t)$ и рассчитываются соответствующие характеристики материалов.

При сушке образца в режиме термогравиметрии на ленте потенциометра КСП-4 одновременно записываются кривая температуры образца или

термограмма сушки $T(t)$ и кривая убыли массы образца или кривая сушки $m_b(t)$. На термограмме выделяются критические точки по времени сушки и влагосодержанию образца, соответствующие границам периодов последовательного удаления при сушке из дисперсного тела влаги, различной по формам и видам связи и положению ее в порах. Проектируя выделенные критические точки термограммы на кривую сушки, определяют количество влаги в образце, соответствующее различным формам и видам связи.

2.4.5. Инфракрасная спектроскопия. Инфракрасные (ИК) спектры образцов снимали на спектрометре SPECORD 75IR (Germany) в интервале волновых чисел $400-4000 \text{ см}^{-1}$ в режиме просвечивания. Образцы готовили путем прессования смеси 1 мг исследуемого порошка и 100 мг порошка KBr при давлении 1,6 ГПа в течение 1 мин. Разрешение спектрометра составляет 4 см^{-1} [172-177].

2.4.6. Метод определения величины адсорбции шерстяного волокна.

2.4.6.1. По сорбции бензола. Образцы примерно одинаковой массы помещали в предварительно взвешенных на аналитических весах закрытых бюксах в термостат и высушивали при 100°C до постоянных значений (3-4 часа), после чего охлаждали, взвешивали и помещали в эксикатор с бензолом на 7 дней. Величину адсорбции, a (см /г), рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{m_1 - m_2}{m_2 \cdot d}, \quad (2.8)$$

где m_1 – масса волокна после сорбции, г;

m_2 – масса сухого волокна, г,

d – плотность бензола, ($d=0,879$, г/см³).

2.4.6.2. По сорбции воды. Образцы примерно одинаковой массы помещали в предварительно взвешенных на аналитических весах закрытых бюксах в термостат и высушивались при 100°C до постоянных значений (3-4 часа), после чего охлаждали, взвешивались и помещались на 7 дней в эксикатор с насыщенным раствором сульфата меди ($\text{CuSO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), что обеспечивало

относительную влажность 98%. Величину адсорбции, a (г [H₂O]/г абс. сух. волокна), рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{m_1 - m_2}{m_2}, \quad (2.9)$$

где m_1 – масса волокна после сорбции, г;

m_2 – масса сухого волокна, г.

2.4.6.3. По сорбции йода. В мерную колбу на 1000 мл помещали навеску 2 г кристаллического йода (с точностью 0,05 г) и 20 г йодистого калия и растворяли в дистиллированной воде. Затем добавляли 10 г хлористого натрия и при температуре $T=20\pm 1^\circ\text{C}$ растворяли его, после чего объем смеси доводили дистиллированной водой до метки. Рабочий раствор содержит: йода – 0,2%, йодистого калия – 2%, хлористого натрия – 1%.

Затем 1 г абсолютно сухого волокна, предварительно разбитого на мешалке, отфильтрованного и высушенного до постоянного веса, помещали в стеклянную емкость на 50 мл с притертой пробкой и заливали с помощью пипетки 20 мл рабочего раствора. Полученную дисперсию волокна помещали в термостат (температура $T=20\pm 1^\circ\text{C}$) на 1 час, смесь тщательно периодически перемешивали стеклянной палочкой. По истечении этого времени жидкость отделяли от волокна фарфоровым шпателем, пипеткой отбирали 10 мл раствора и содержание оставшегося йода определяли путем титрования 0,005 н раствором гипосульфита натрия с индикатором крахмалом. Величину сорбции определяли по разности концентрации йода в растворе до и после сорбции по формуле:

$$X = \frac{(A - B) \cdot V \cdot C}{v \cdot g}, \quad (2.10)$$

где A и B – количество миллилитров раствора 0,005 н гипосульфита натрия, пошедшее на титрование 10 мл исследуемого раствора до обработки волокном и после контакта его с волокном;

$V=20$ мл – объем раствора, взятого для обработки исследуемого волокна;

$v=10$ мл – количество исследуемого раствора, взятое на титрование;

g – масса абсолютно сухого волокна, г;

$C=0,005$ н, титр раствора гипосульфита натрия, выраженный эквивалентном количестве йода [178-184].

2.4.7. Рентгеноструктурный анализ. Широкоугольные дифрактограммы были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке по методу Брегга-Брентано. Исследуемые мелкодисперсные порошки помещали в кюветы толщиной 0,5 мм с окошками из лавсана толщиной 17 мкм. Оптическая схема дифрактометра была модифицирована для проведения съемки «на просвет». Детали проведения эксперимента и параметры рентгенооптической схемы приведены в [185].

Для получения дифрактограмм использовали медное K_{α} излучение со средней длиной волны $\lambda=1,54$ Е. K_{β} излучение отфильтровывали при помощи никелиевого фильтра. Ускоряющее напряжение 30 кВ, ток трубки 10 мА. Углы дифракции 2Θ измеряли в интервале 4° - 70° . Съемку проводили в непрерывном режиме с шагом $0,0143^{\circ}$ и временем экспозиции 2 с [167].

2.4.8. Определение интенсивности окраски. Интенсивность окраски оценивали по коэффициенту отражения R %, окрашенных образцов и по величине значений функции Гуревича-Кубелки-Мунка (ГКМ).

Определение коэффициентов отражения окрашенного волокна проводили на спектрофотометре „Spekol-11“ с соответствующей приставкой. Сначала получают спектр отражения текстильного материала, окрашенного определенным красителем, далее выбирают ту длину волны, на которой наблюдается выраженный минимум коэффициента отражения и на этой длине волны далее определяют коэффициент отражения для данного красителя.

Коэффициент отражения не связан линейно с концентрацией красителя на текстильном материале, поэтому интенсивность окраски лучше характеризуется функцией ГКМ, которую определяли по формуле:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R^o)^2}{2R^o}, \quad (2.11)$$

где $\frac{K}{S}$ – функция ГКМ;

R и R^o – спектральные коэффициенты отражения окрашенного и неокрашенного текстильного материала соответственно [142, 185].

2.4.9. Определение свободных карбоксильных групп шерстяного волокна по методу Флери и Шнейдера. В основе метода лежит ионообменная реакция между карбоксильными группами волокна и бикарбонатом натрия. Навеску волокна в 0,1-0,3 г помещали в бюретку, заполненную дистиллированной водой. После этого проводили фильтрацию через волокно раствора соли, вступающей с ним в ионообменную реакцию. В качестве такого раствора использовали буферную смесь следующего состава: NaCl 0,1 н + NaHCO₃ 0,005 н, значение pH которой составляет 8,4. При таком значении pH происходит наиболее полное замещение карбоксильных групп.

При скорости фильтрации 2,5 мл/мин фильтрат собирали в мерную колбу на 100 мл, затем волокнистый материал промывали дистиллированной водой, доводя объем в мерной колбе до метки, из колбы отбирали 50 мл фильтрата и титровали 0,01 н соляной кислотой в присутствии индикатора метиленового красного. Параллельно проводили титрование 50 мл рабочего раствора. Расчет количества карбоксильных групп X (г-экв/100г абс. сух. вол.) производили по формуле:

$$X = \frac{(V_x - V_n) \cdot V_k \cdot N}{V_m \cdot g \cdot 100}, \quad (2.12)$$

где V_x – объем соляной кислоты, пошедший на титрование 50 мл исходного рабочего раствора в контрольном опыте, мл;

V_n – объем соляной кислоты, пошедший на титрование 50 мл фильтрата, мл;

V_k – общий объем раствора фильтрата в колбе, мл;

N – нормальность раствора соляной кислоты, г-экв/л;

V_m – часть объема смеси из мерной колбы, взятая на титрование, мл;

g – масса волокна, г [186, 187].

2.4.10. Метод определения свободных аминогрупп (кислотной емкости) шерстяного волокна. Предварительно очищенную экстрагированием в петролейном эфире шерсть, массой 1 г, помещают в конические колбы емкостью 100 мл и заливают пипеткой 50 мл 0,05 н раствора соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой и выдерживают при температуре около $T=18^{\circ}\text{C}$ в течение 4 ч. Затем из колбы отбирают пипеткой две пробы раствора по 20 мл и титруют их 0,05 н раствором гидроксида натрия.

Расчет количества аминогрупп X (г-экв/100г абс. сух. вол.) производили по формуле:

$$X = \frac{(V_x - V_n) \cdot V_k \cdot N}{V_m \cdot g \cdot 100}, \quad (2.13)$$

где V_x – объем 0,05 н гидроксида натрия, пошедший на титрование 20 мл исходного рабочего раствора в контрольном опыте, мл;

V_n – объем 0,05 н гидроксида натрия, пошедший на титрование 20 мл фильтрата, мл;

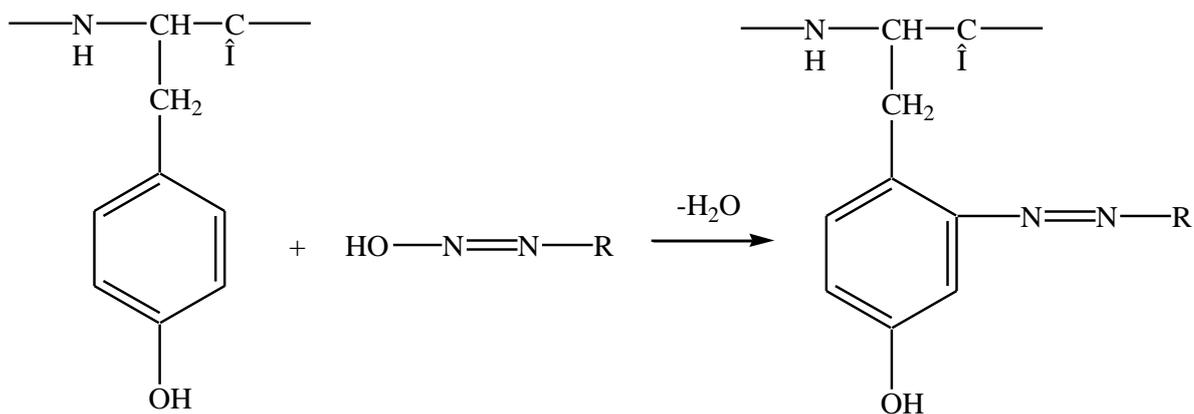
V_k – общий объем раствора 0,05 н гидроксида натрия в колбе, мл;

N – нормальность раствора гидроксида натрия, г-экв/л;

V_m – часть объема смеси из мерной колбы, взятой на титрование, мл;

g – масса волокна, г [142].

2.4.11. Определение степени повреждения шерстяного волокна при помощи диазореакции Паули. Метод основан на образовании азокрасителя при взаимодействии тирозина коркового слоя с диазосоединением по схеме:



Навеску волокнистого материала массой 1 г обрабатывали при температуре 20°C в течении 2 мин. в растворе, содержащем 0,1 г диазоля алого К, растворенного в 25 мл дистиллированной воды, 5 мл 1%-ного раствора кальцинированной соды. Далее образцы промывали, высушивали и определяли интенсивность их окраски [141-144, 146-151].

2.4.12. Определение степени повреждения шерстяного волокна при крашении метиленовым голубым. Волокно массой 1 г окрашивают в стаканчике в растворе, содержащем 0,5% метиленового голубого от массы волокна, в течение 10 мин. при комнатной температуре и модуле ванны M=50. Далее образцы промывали холодной водой, высушивали и определяли интенсивность их окраски [141-144, 146-151]

2.4.13. Определение аминокислотного состава образцов шерсти.

2.4.13.1. Кислотный гидролиз белка. Гидролиз шерстяного волокна проводили в толстостенных стеклянных ампулах, предварительно промытых смесью концентрированной серной и азотной кислот в соотношении 9:1, затем деионизированной водой и высушенных. Гидролизаты шерсти готовили следующим образом. Образец шерсти массой 30-40 мкг помещали в ампулу и прибавляли гидролизную смесь, состоящую из 12 М HCl и трифторуксусной кислоты в соотношении 2:1 по объему с добавлением 0,001% по объему β-меркаптоэтанола. Гидролиз проводили в запаянных ампулах при температуре T=155°C в течение 60 мин. После охлаждения до комнатной температуры ампулу вскрывали, растворы количественно переносили в конические колбы и

упаривали досуха при температуре $T=65^{\circ}\text{C}$. Остаток кислоты удаляли, добавляя в колбочки 2-3 раза деионизированую воду с последующим упариванием раствора досуха. Сухой остаток дважды растворяли в 0,1 н растворе HCl центрифугировали в течение 5 мин. при скорости 5000 об./мин. [188, 189].

2.4.13.2. Проведение аминокислотного анализа. Анализ аминокислотного состава полученных гидролизатов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в обращенной фазе на аминокислотном анализаторе Hitachi-835 (Япония) в режиме свободных аминокислот на колонке $0,26 \times 15$ см стандартным методом для анализа белковых гидролизатов. Для калибровки прибора использовали стандартную смесь аминокислот, содержащую по 3 моля каждой аминокислоты. Количественный расчет результатов и интерпретацию хроматограмм проводили автоматически на компьютере с помощью программного обеспечения аминокислотного анализатора [190-192].

2.5. Статистическая обработка экспериментальных данных

Обработка результатов эксперимента проводилась на основании метода математической статистики, а именно корреляционно-регрессионного анализа, которая включала расчет точечных и интервальных оценок результатов экспериментов. Для оценки достоверности полученных экспериментальных результатов определяли следующие величины:

1) среднее арифметическое \bar{X} измеряемой величины:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^u X_i}{u}, \quad (2.14)$$

где X_i – измеряемое значение;

u – число повторных измерений.

2) среднеквадратичную ошибку среднего значения измеряемой

величины σ :

$$\sigma = s = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.15)$$

3) доверительный интервал для истинного значения X :

$$\bar{X} - \Delta X \leq X \leq \bar{X} + \Delta X, \quad (2.16)$$

где ΔX – допустимое отклонение среднего арифметического \bar{X} от истинного значения X , которое находят по следующей формуле:

$$\Delta X = \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{u}}, \quad (2.17)$$

где t – значение критерия Стьюдента, которое зависит от числа опытов и доверительной вероятности, табличное значение.

4) относительную ошибку эксперимента:

$$E = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100, \quad (2.18)$$

Доверительный интервал для истинного значения X определяли при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$, которая соответствует 5%-ному уровню значимости.

Некоторые показатели, полученные при обработке экспериментальных данных, приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Оценка точности проводимых измерений

Наименование показателя	Число параллельных опытов	Систематическая ошибка, %	Доверительный интервал
1	2	3	4
Коэффициент отражения отбеленного (белизна) и окрашенного волокна	4	0,1	0,05

1	2	3	4
Масса образцов	4	0,01	0,08
Разрывная нагрузка	6	0,2	0,08
Длинна и тонина шерсти	3	0,8	1
Степень извитости	3	0,8	1
Содержание жира, минеральных и растительных примесей	3	0,01	1
Количество красителя на волокне	3	0,5	1
Аналитические методы	3	0,5	1

Полученные значения доверительного интервала в 2-3 раза меньше систематической ошибки, то есть выбранного числа параллельных опытов достаточно для получения результатов с точностью 2-5%. Точность измеряемых величин принималась соответственно приведенным в паспортах характеристикам измерительных приборов.

Математические модели экспериментальных кривых построены с использованием ПК и программных пакетов MS Office-2003 "Excel", Curve Expert 1.3. Для определения точности совпадения экспериментальных и теоретических данных при построении кривых рассчитывали стандартную ошибку S и коэффициент вариации R [193-196].

РАЗДЕЛ 3

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ КАК СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА

Шерсть – совершенно особое текстильное волокно, обладающее уникальной химической и физической структурой. Из существующих в природе волокон шерстяное волокно имеет наиболее сложную структуру, которая позволяет создавать из шерсти весь ассортимент текстильных материалов – от легких и тонких камвольных тканей до очень тяжелых ковров и плотных фетров.

Изучение химического состава и структуры волокна шерсти дает основание считать, что изделия, изготовленные из шерстяных текстильных материалов, обладают небольшой прочностью, значительным удлинением, усадкой, свойлачиваемостью, что приводит к быстрой потере формы одежды в процессе ее эксплуатации.

Добиться улучшения технологических и эксплуатационных характеристик изделий из шерсти возможно за счет модификации шерстяного волокна. Традиционно физико-механические свойства шерстяного волокна изменяют химическими способами: в процессе хлорирования водным раствором гипохлорита натрия и путем отбеливания пероксидом водорода, а также, но значительно реже, биологическими методами за счет обработки ферментами при подготовке, белении, крашении и заключительной отделке шерстяных текстильных материалов.

Несомненным достоинством данных методов является простота их применения. Однако данные классические способы обработки шерсти имеют и существенные недостатки. Так, применение хлорсодержащих растворов опасно попаданием газообразного хлора, как в атмосферу цеха, так и в окружающую

среду. При этом хлорирование и отбеливание пероксидом водорода также часто негативно сказываются и на качестве сырья, ухудшая его физико-механические свойства, что усложняет дальнейшие операции технологической цепочки производства шерстяных текстильных материалов – прядение, ткачество, крашение, заключительную отделку [31]. Кроме того, условия обработки ферментами строго ограничены, поскольку в результате значительно повышается растворимость шерсти в щелочной среде [197-200], вследствие того, что такая модификация сопряжена с деструкцией биополимера, приводящей к существенному падению прочностных показателей шерсти.

Наравне с химическими методами модификации шерстяного волокна в текстильной промышленности нашли свое применение и физические методы, которые основаны на применении различных физико-химических эффектов, использующих внутренние и внешние источники энергии [201, 202]. К таким воздействиям относятся: электромагнитное поле, луч лазера, плазма газового разряда (дуговая, тлеющая, барьерная и др.).

В 1959 г. впервые была открыта возможность использования электрических воздействий для обработки шерстяного волокна. После такой обработки шерсть быстрее окрашивалась, улучшались ее прядильные свойства, снижалась валкоспособность и способность к усадке. На сегодняшний день в мире накоплен большой опыт практического промышленного применения электрических воздействий, в частности плазменной технологии, для обработки шерстяных тканей при подготовке их под печать активными и кислотными красителями. Однако плазменная технология из-за сложности технологического исполнения оборудования все же не получила широкого распространения.

Проанализировав публикации отечественных и зарубежных исследователей за последние десятилетия в данном направлении [107-131, 203], мы пришли к выводу, что ни один из разработанных физических методов модификации поверхности волокна не был реализован до конца и не нашел

своего широкого практического применения.

Поэтому была начата работа по разработке нового способа модификации шерстяного волокна, который обеспечит получение экологически чистой, экономически конкурентоспособной, качественной готовой продукции.

На сегодняшний день перспективным направлением в процессе обработки текстильных материалов является применение высоковольтных импульсных электрических разрядов.

В ряде работ [204-207] авторами показана целесообразность применения кавитационных явлений для обработки льняных волокон в водной среде. Параллельно с этими работами проводились исследования по применению электроразрядной обработки для интенсификации процесса промывки шерстяного волокна [208-227]. Впоследствии на основе полученных результатов были разработаны технологии очистки шерстяного волокна от природных загрязнений [136] и удалению лигнина из льняного волокна [134, 135].

Несмотря на то, что в технической литературе появились публикации о применении высоковольтных импульсных электрических разрядов в текстильной промышленности, для процесса модификации шерсти применение этого метода мало изучено, а потому представляет большой научный интерес.

Нами предложена научная гипотеза модификации шерстяного волокна под действием ЭРНОК, которая происходит вследствие воздействия импульсно-возникающего высокого давления на надмолекулярную структуру волокна, а также путем изменения химических свойств волокна свободными радикалами и пероксидом водорода, который образуется в воде под действием электроразрядной обработки.

С целью обоснования выбора ЭРНОК как способа модификации шерстяного волокна было определено влияние способов обработки на изменение свойств волокна. Для сравнения также проводили модификацию шерсти химическими способами (путем хлорирования и обработки пероксидом

водорода), а также биохимическим способом с применением фермента.

В результате теоретических исследований с целью контролирования процесса модификации шерсти нами разработана классификация показателей свойств шерстяного волокна (рис. 1.12) , от которых будет зависеть качество готовой продукции.

Эксперимент выполняли на тонком шерстяном волокне в виде чесаной ленты, которая в отличие от невыточенного шерстяного волокна является более однородной по структуре, а, следовательно, и по физико-механическим и физико-химическим свойствам. Характеристика применяемого для исследования волокна представлена в подразделе 2.1. В ходе исследования были определены физико-механические, технологические, сорбционные и химические свойства шерсти.

3.1. Влияния способа модификации на физико-механические показатели свойств шерстяного волокна

К физико-механическим свойствам шерсти относят белизну, потерю массы, относительную разрывную нагрузку, длину, тонину, извитость, которые обеспечивают эффективную работу прядильного и ткацкого производств и эксплуатационные свойства готовых изделий.

В ходе выполнения исследования качество модифицированной шерсти оценивали комплексно по показателям прироста белизны, потери массы и относительной разрывной нагрузки.

Показатель потери массы в процессе обработки является характеристикой разрушения шерстяного волокна, которое происходит за счет частичной деструкции мембран клеток чешуйчатого слоя (эпикутикулы), находящегося на поверхности волокна. Показатель белизны также значим, так как наиболее ценной с технологической точки зрения является белая шерсть из-за возможности окрашивания ее в любой цвет. Относительная разрывная нагрузка

характеризует степень разрушения шерсти в процессе обработки. В табл. 3.1 представлены результаты влияния различных способов модификации на исследуемые показатели качества шерсти.

Таблица 3.1

Влияние способа модификации на качество шерстяного волокна

Способ модификации	Белизна, %	Масса образцов, м, г	Относительная разрывная нагрузка, P_0 , сН/текс
Необработанное волокно	45,7	1,000	6,56
Хлорирование	46,3	0,975	6,02
Пероксидная обработка	52,4	0,982	5,97
Ферментная обработка	50,8	0,986	6,27
Электроразрядная обработка	49,5	0,990	7,15

Представленные в табл. 3.1 результаты свидетельствуют о том, что все исследуемые способы модификации оказывают влияние на шерстяное волокно. Для более удобного сравнения и анализа полученные данные представлены на рис. 3.1 в качестве относительных показателей изменения белизны и массы по сравнению с необработанным волокном.

Анализ данных, представленных в табл. 3.1, показывает, что после хлорирования при существенном пожелтении образцов шерстяного волокна, наблюдаются наибольшая потеря массы и падение разрывной нагрузки. Пероксидная обработка, в свою очередь, также приводит к значительной потере массы и падению разрывной нагрузки, но при этом виден наибольший прирост белизны.

Повышение белизны в процессе хлорирования и пероксидной обработки обусловлено удалением с поверхности волокон остатков жировосковых веществ, липопротеинов, искажающих ее натуральный цвет и придающих волокну желтый оттенок. Обесцвечивание шерстяного волокна связано не только с удалением природных пигментов, но также липидов и зольных

веществ, включенных в структуру мембраны кутикулярных клеток и межмакрофибриллярного вещества коркового слоя. Известно, что гранулы эумеланина располагаются в паракорткесе в большем количестве, чем в ортокорткесе [33, 65, 228].

При биохимической модификации шерсти ферментами не происходит значительного повышения белизны волокна, по сравнению с обработкой пероксидом водорода, однако потеря массы и падение разрывной нагрузки значительно выше, чем после электроразрядной обработки.

В ходе исследования установлено, что воздействие ЭРНОК хотя и не приводит к значительному приросту белизны, однако способствует существенному повышению разрывной нагрузки при незначительной потере массы обрабатываемой шерсти. Мы предполагаем, что под влиянием действующих факторов ЭРНОК происходит уплотнение надмолекулярной структуры шерсти при одновременном скалывании чешуек кутикулы.

Потеря массы шерсти при всех исследуемых способах модификации не превышает 2,5%, что находится в пределах нормы.

Комплексный технический анализ полученных результатов показал, что электроразрядная обработка обеспечивает модификацию волокна без существенного нарушения структуры кератина. Повышение относительной разрывной нагрузки, по нашему мнению, обусловлено влиянием ЭРНОК на надмолекулярное строение шерстяного волокна. При этом происходит незначительное разрушение поверхности, о чем свидетельствует невысокие показатели потери массы.

Известно, что длина, тонины и извитость волокна оказывают существенное влияние на потребительские свойства материала и определяют выбор системы прядения: короткое волокно перерабатывают по аппаратной системе прядения, длинное и тонкое используют в тонкогребенной системе прядения, длинное и грубое – в грубогребенной системе [23, 37, 54, 229-231]. В свою очередь абсолютная прочность волокна также находится в прямой

зависимости от его тонины и извитости.

Далее необходимо было определить влияние способа обработки на такие геометрические свойства волокна как истинная длина, тонина и степень извитости, поскольку именно они определяют деформационные изменения в волокнистом материале и его технические свойства, а следовательно конечный результат и эффект технологической операции. Результаты исследования приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Влияние способа модификации на геометрические свойства
шерстяного волокна**

Способ модификации	Среднее значение истинной длины, мм	Средняя тонина, мкм	Среднее значение степени извитости, %
Необработанное волокно	123,8	19,40	20,53
Хлорирование	88,0	18,94	22,15
Пероксидная обработка	84,2	19,08	21,76
Ферментная обработка	103,7	19,15	22,69
Электроразрядная обработка	116,4	19,24	24,02

Анализ геометрических свойств волокна выявил отличительные особенности воздействия электроразрядной обработки от действия хлора, пероксида водорода и фермента (табл. 3.2). Установлено, что наиболее значительное изменение длины и тонины волокна шерсти наблюдается после пероксидной обработки и хлорирования, а менее заметное – после ферментного гидролиза и электроразрядной обработки. Степень извитости, характеризующая упруго-эластические свойства волокна, наиболее существенно повышается вследствие электроразрядной обработки.

Влияние способов модификации на изменение геометрических свойств шерстяного волокна представлено на рис. 3.1.

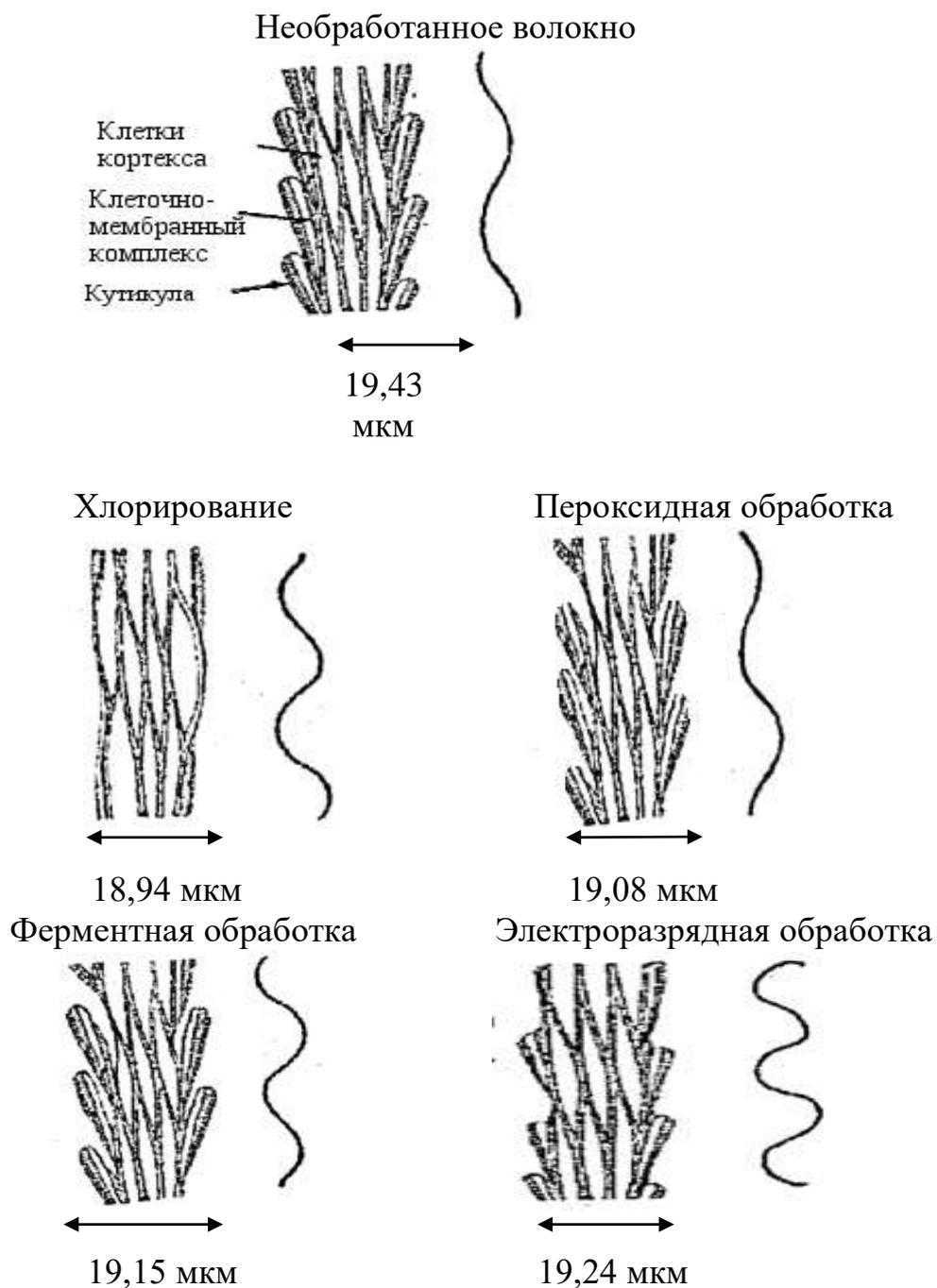


Рис. 3.1. Влияние способа модификации на геометрические свойства шерсти

Мы считаем, что приобретаемые свойства высокой извитости при незначительном утонении и укорочении волокна после воздействия ЭРНОК позволяют рекомендовать электроразрядную обработку для модификации шерстяного волокна и прогнозировать его упруго-эластические свойства, определяя при этом технологию дальнейшей переработки шерсти. Увеличение

извитости волокна будет способствовать повышению объемных свойств пряжи или ткани и, следовательно, положительно влиять на теплоизоляционные потребительские характеристики материала.

3.2. Влияния способа модификации на технологические показатели свойств шерстяного волокна

Изучение изменения геометрических свойств шерсти в зависимости от способа модификации позволяет предположить, что к положительным характеристикам волокна, приобретаемым в результате электроразрядной обработки, можно отнести снижение ее свойлачиваемости.

Долгое время полагали, что свойлачивание вызывается сцеплением чешуек [232-234], хотя никто никогда не наблюдал соединенных таким образом волокон. Более правдоподобное объяснение можно получить при сопоставлении процесса свойлачивания с действием храпового механизма [235-239]. Сходство этих процессов проявляется в том, что при взаимном трении двух волокон происходит не полное их сцепление, а лишь механическое взаимодействие, аналогичное наблюдаемому для храповика. Но и такое объяснение при более детальном экспериментальном исследовании специфических явлений трения не нашло полного подтверждения.

Результаты проведенных в течение прошлого столетия широкомасштабных исследовательских работ по определению способности шерсти к свойлачиванию до и после соответствующих обработок показали, что значение разности величины трения, создаваемого при движении волокон вдоль и против чешуек, является одним из наиболее важных факторов процесса свойлачивания. В одной из своих первых работ Бом Л. [234] выявил, а в дальнейшем Гаррис М. в своей работе [232] подтвердил, что значение разности величины трения, создаваемого при движении волокон вдоль и против чешуек, тем меньше, чем грубее исследуемая шерсть. Образование сцеплений волокон

Гаррис М. объясняет склонностью их извиваться при сжатии вследствие различных упругих свойств чешуйчатого и коркового слоев.

Таким образом, видно, что существующие многочисленные теории процесса свойлачивания в ряде вопросов противоречивы, однако большинство исследователей признают доминирующее влияние состояния чешуйчатого слоя на способность шерсти к сваливанию.

Проблема снижения степени свойлачиваемости шерсти особенно широко изучалась в СССР, Франции, США в 80-90-е гг. XX ст. [240-244]. В этот период учеными было установлено, что снижению степени свойлачивания способствует обработка химическими и биологическими реагентами. Отмечено, что особенно эффективное воздействие на шерсть оказывают электрические разряды различных типов и низкотемпературная плазма, приводящие к значительному увеличению смачиваемости волокон и скорости крашения кислотными красителями [245, 246]. При этом было сделано предположение, что снижение свойлачиваемости связано с модификацией поверхности волокон. В табл. 3.3 представлены результаты определения свойлачиваемости и длины штапеля шерсти от способа модификации.

Таблица 3.3

Влияние способа модификации на технологические свойства шерсти

Способ модификации	Содержание свалянной шерсти, М, %	Средняя длина штапеля, L _{ср} , мм
Необработанное волокно	-	87,2
Хлорирование	8,5	79,2
Пероксидная обработка	65,4	77,6
Ферментная обработка	32,6	82,4
Электроразрядная обработка	10,2	85,7

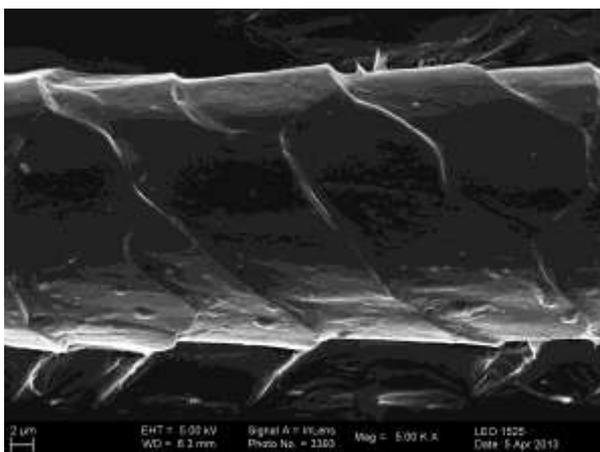
Полученные результаты свидетельствуют о том, что минимальное

содержание свалянной шерсти наблюдается после проведения хлорирования. Мы объясняем это тем, что при хлорировании происходит наибольшее разрушение чешуйчатого слоя, способствующее снижению сцепления волокон между собой.

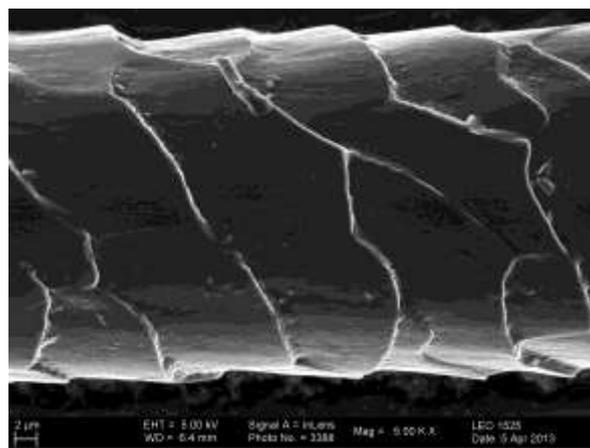
Нами установлено, что максимальное содержание свалянной шерсти – 65,4% наблюдается после пероксидной обработки. Этому способствует длительное нахождение шерстяного волокна в водном растворе пероксида водорода при температуре 50°C-55°C. Изменение свойлачиваемости волокна указывает на модификацию чешуйчатого слоя, и, следовательно, на изменение фрикционных свойств шерсти. По-видимому, изначально происходит частичное разрушение поверхности чешуйчатого слоя, без скалывания чешуек. Такое состояние поверхности волокна при одновременном увеличении набухания в водных растворах и сохранении длины волокна приводит к увеличению свойлачиваемости. Этому эффекту благоприятствует утонение волокна и увеличение извитости.

Электроразрядная обработка дает возможность получать шерстяное волокно с пониженной степенью свойлачивания при сохранении средней длины штапеля. Мы предполагаем, что под влиянием ЭРНОК происходит модификация шерстяного волокна за счет изменения чешуйчатого слоя.

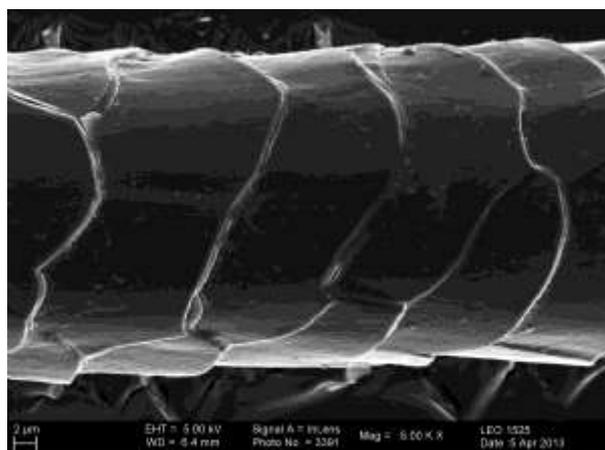
В настоящей работе наглядным подтверждением нарушения структуры чешуек является изображение поверхности модифицированных волокон полутонкой шерсти до и после обработки растворами пероксида водорода, хлора и электроразрядной обработки, полученные путем растровой электронной микроскопии (рис. 3.2).



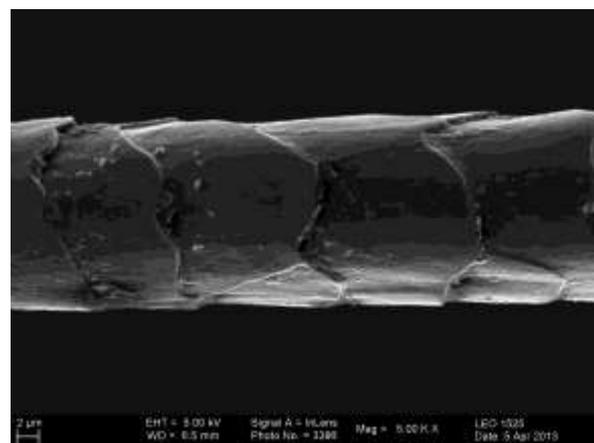
a)



б)



в)



г)

Рис. 3.2. Микрофотографии поверхности шерстяного волокна:

- а) необработанное волокно; в) пероксидная обработка;*
б) хлорирование; г) электроразрядная обработка.

Анализируя рис. 3.2, можно отметить, что любое химическое или физическое воздействие меняет поверхностную структуру волокна. При этом наиболее сильное разрушение поверхности волокна наблюдается после обработки хлором, что подтверждается данными изменения толщины (табл. 3.2). Частичное разрушение чешуйчатого слоя объясняет низкую степень свойлачивания волокна (8,5%) в результате хлорирования.

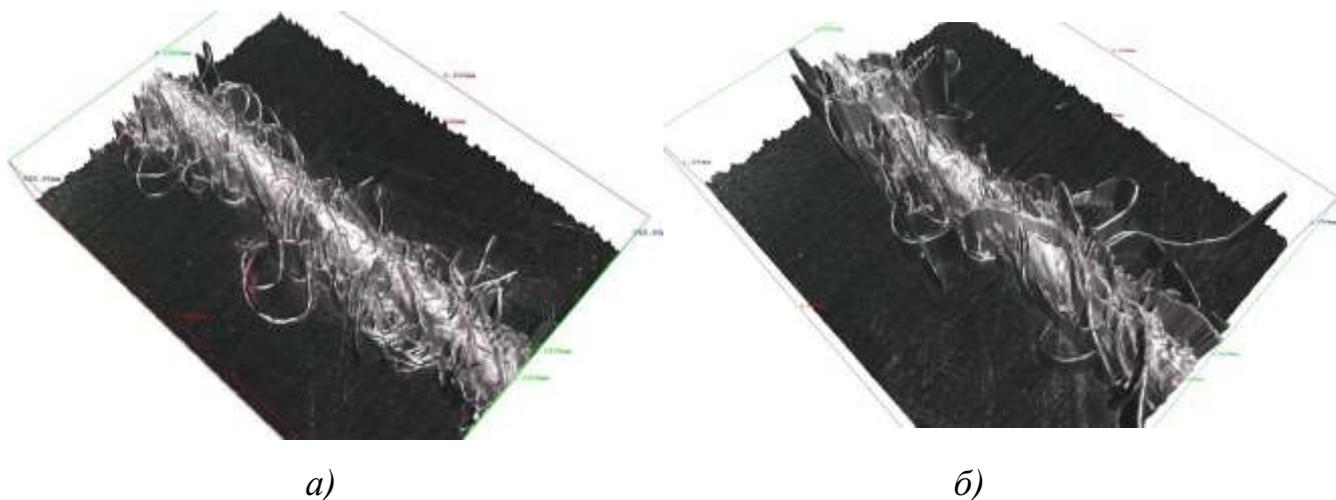
Обработка шерстяного волокна пероксидом водорода также приводит к сглаживанию чешуек, но при этом, согласно данным табл. 3.2, толщина волокна существенно не изменяется. Это объясняется тем, что одновременно с

разрушением волокна происходит его набухание, так как пероксидную обработку проводят в водной среде при повышенной температуре и при более длительном времени, чем электроразрядную обработку и обработку хлором. В присутствии пероксида водорода волокно набухает, в результате чего увеличивается количество выступающих концов чешуек, а, следовательно, и способность к свойлачиванию (табл. 3.3).

Полученные микрофотографии шерсти после электроразрядной обработки свидетельствуют о том, что под воздействием ЭРНОК происходит сглаживание выступающих чешуек кутикулы шерстяного волокна, которое приводит лишь к незначительному повышению степени свойлачивания при максимальном сохранении длины и толщины волокна.

Полученные результаты изменения свойств отдельных волокон шерсти вследствие модификации послужили основанием для исследования влияния способа обработки текстильных материалов из шерсти на различных технологических этапах их производства. Дальнейшему изучению структуры были подвергнуты шерстяная ровница и чистошерстяная ткань.

На рис. 3.3 представлены результаты детального сканирования в трехмерном пространстве поверхности и геометрических параметров шерстяной ровницы после различных способов обработки с помощью лазерного профилографа-профилометра Alicona 3D Infinite.



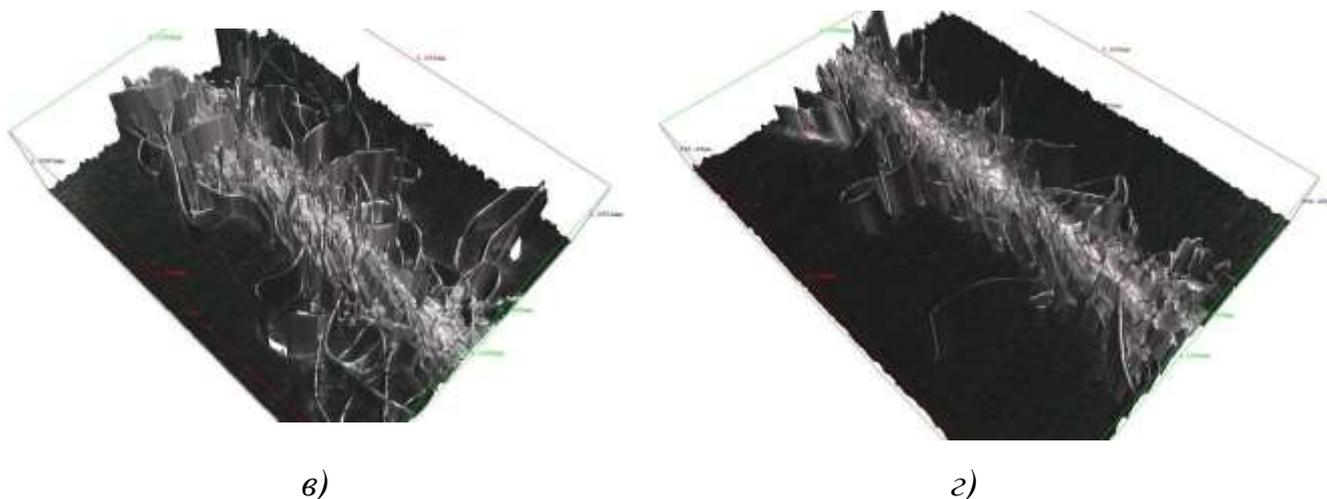


Рис. 3.3. Влияние способа модификации на поверхность шерстяной ровницы:

- а) необработанная ровница; в) пероксидная обработка;
 б) хлорирование; г) электроразрядная обработка.*

На представленных изображениях (рис. 3.3) видно, что поверхность шерстяной ровницы, которая была подвергнута пероксидной обработке и хлорированию, имеет наиболее неоднородную структуру. Хотя хлор и агрессивно воздействует на волокна шерсти, однако пероксидная обработка наиболее сильно повредила структуру волокна. В свою очередь, следует отметить, что электроразрядная обработка в незначительной степени повлияла на структуру шерстяной ровницы, при этом повреждение ее поверхности минимально.

Лазерное сканирование поверхности (рис. 3.3) показывает, что волокна шерсти являются наиболее чувствительными к изменениям, происходящим при обработке химическими реагентами. Известно, что воздействие температуры при обработке шерсти в водных растворах, а также последующая сушка способствуют набуханию волокон. При этом уменьшаются силы внутреннего взаимодействия между цепями макромолекул кератина. Кроме того, ослабляется притяжение друг к другу противоположно заряженных центров солевых связей, которые являются причиной стремления цепей к образованию внутримолекулярной складчатости и извитости. За счет этого изменяются

механические свойства волокон шерсти, в частности уменьшается их сопротивление растяжению и прочность на разрыв. При этом помимо изменения размеров и механических свойств волокон действие воды и водных растворов, в зависимости от температуры и длительности, вызывает большее или меньшее гидролитическое разрушение шерсти, что согласуется с известными литературными данными [31, 35]. Аналогичные результаты были получены при исследовании структуры переплетения шерстяной ткани (рис. 3.4).

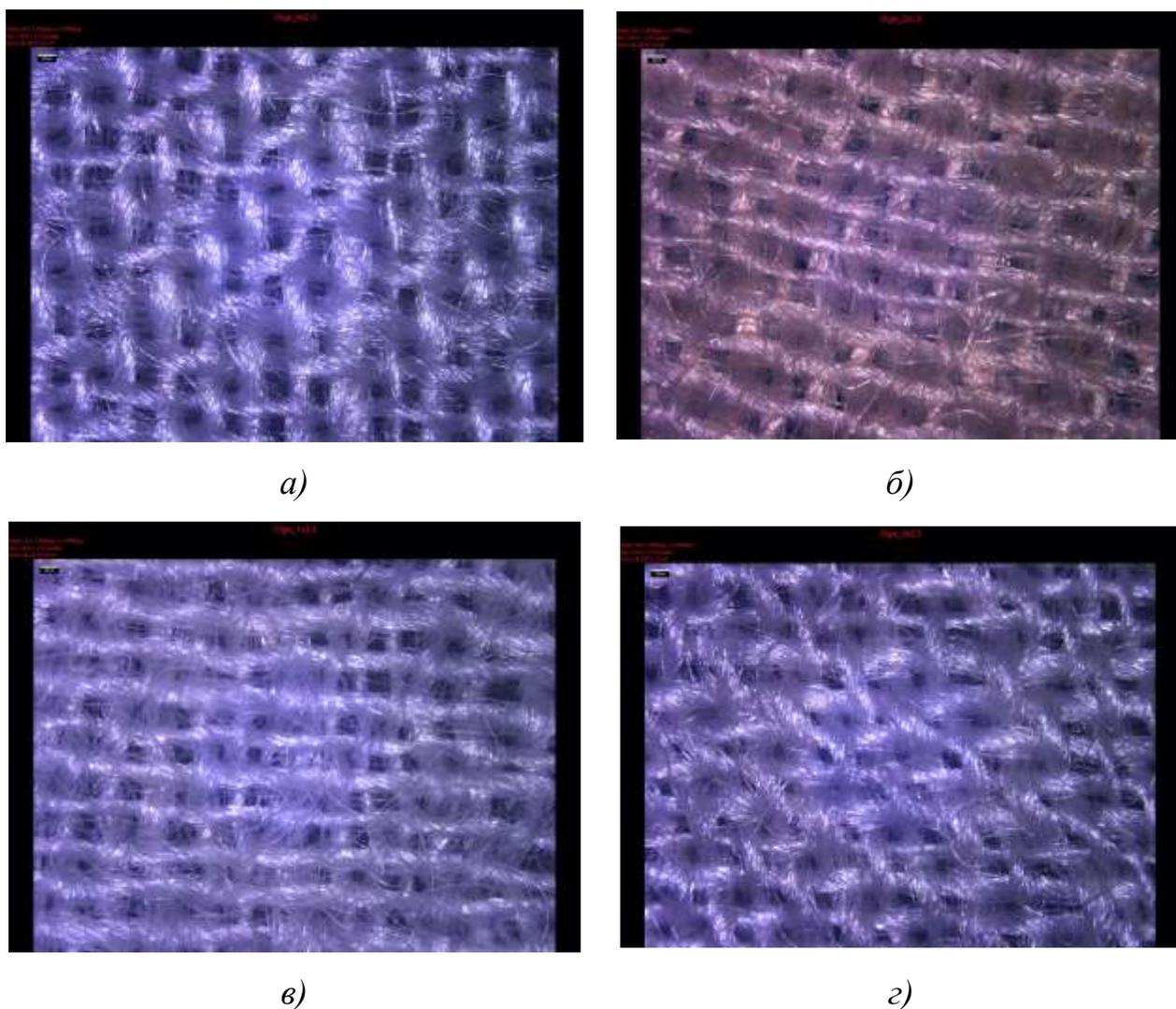


Рис. 3.4. Влияние способа модификации на структуру шерстяной ткани:

- а) необработанная ткань; в) пероксидная обработка;*
б) хлорирование; г) электроразрядная обработка.

Представленные фотографии поверхности ткани свидетельствуют о том, что химическая обработка независимо от способа приводят к разрежению структуры ткани, что влечет за собой ухудшение физико-механических свойств не только при ее последующей отделке, но и в процессе эксплуатации изделий. Кроме того, хлор существенно меняет цвет ткани, из белой она становится грязно-желтой.

Таким образом, нами инструментально доказано, что осуществление процесса модификации по технологии, основанной на применении электроразрядной обработки, способствует получению качественной шерсти, которая характеризуется высокой прочностью, низкой степенью свойлачивания при максимальном сохранении длины и тонины отдельных волокон, что положительно скажется на проведении последующих операций чесания, прядения и ткачества.

4.3. Влияния способа модификации на сорбционные свойства шерстяного волокна

Известно, что изменение поверхности чешуйчатого слоя оказывает существенное влияние на сорбционные свойства шерсти по отношению к растворам красителей и химматериалов во время его отделки [26, 31].

С целью определения влияния способа модификации на сорбционные свойства шерстяного волокна проводили крашение красителем кислотным желтым светопрочным при температуре 60⁰С в течение 100 мин. согласно методике, представленной в подразделе 2.3.6. При выборе режима крашения исходили из результатов исследований российских и немецких ученых [247, 248], согласно которым при 60⁰С минимизируется влияние температуры на массообменные процессы. В процессе крашения определяли количество сорбированного шерстяным волокном красителя в зависимости от длительности крашения. Результаты крашения представлены на рис. 3.5.

Исследование кинетики крашения кислотным красителем в изотермическом режиме при температуре 60⁰С свидетельствует (рис. 3.5) о значительном повышении сорбции красителя образцами волокна после всех способов обработки.

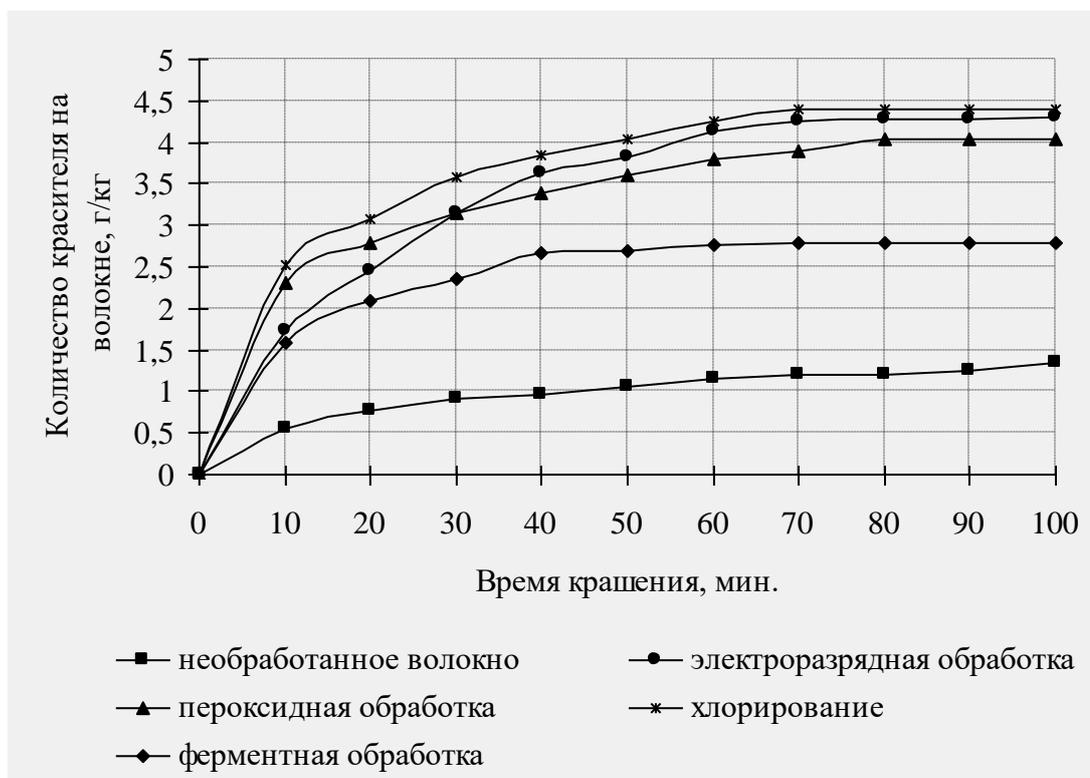


Рис. 3.5. Влияние способа обработки шерстяного волокна на кинетику сорбции кислотного желтого светопрочного

Комплексный анализ результатов исследований, представленных в табл. 3.1, и кинетических кривых сорбции кислотного желтого светопрочного (рис. 3.5) образцами шерсти после хлорирования, перексидной и ферментной обработки хорошо согласуется с утверждением о том, что чем больше повреждено волокно, тем лучше оно окрашивается [26, 31, 34, 35]. Повышение сорбционной способности волокна по отношению к химматериалам и красителям происходит за счет нарушения целостности поверхности чешуйчатого слоя.

Однако, для шерстяного волокна, которое было подвергнуто воздействию ЭРНОК, данное утверждение вызывает противоречия. Так, разрывная нагрузка

волокна меняется незначительно по сравнению с необработанной шерстью, и ее показатель намного выше, чем разрывная нагрузка волокна после пероксидной обработки. При этом скорость крашения шерсти после электроразрядной обработки не только значительно превышает скорость крашения необработанного волокна, но и достигает скорости крашения волокна после пероксидной обработки.

По нашему мнению, ЭРНОК оказывает воздействие на шерстяное волокно не только на поверхностном уровне, о чем свидетельствует незначительное снижение массы и разрывной нагрузки, но и изменяет внутреннюю структуру шерсти.

Об изменениях на структурном уровне в шерстяном волокне можно судить, изучив поровую структуру шерстяного волокна. Известно, что тепломассопереносные, теплофизические и гигиенические свойства, воздухо- и паропроницаемость, деформируемость и прочность текстильных материалов определяются количеством и размерами пор [171, 249].

Основными количественными характеристиками поровой структуры текстильных материалов из натуральных волокон является общая пористость: диаметр пор (радиус), интегральные и дифференциальные функции пор.

Общая пористость или просто пористость определяется как суммарное количество всех пор волокна.

Поры в дисперсном капиллярно-пористом теле моделируются системой цилиндрических капилляров, связанных между собой, поэтому понятие радиус (диаметр) пор имеет условный характер и используется для оценки размеров пор. В большинстве случаев используют понятие эквивалентного радиуса пор:

$$r_k A = \left(\frac{1}{(r_{\max} - r_{\min})} \right) x \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} r x f(r) dr = \left(\frac{1}{(r_{\max} - r_{\min})} \right) \cdot F(r), \quad (3.1)$$

где $F(r)$ – интегральная функция разделения пор по размерам, которая описывает зависимость между отношением пористости, приходящейся на поры с радиусом меньше текущего и текущим радиусом.

Дифференциальная функция $f(r)$ разделения пор по размерам является производной интегральной функции $F(r)$, $f(r) = dF(r)/dr$ характеризует плотность раздела объема пор по размерам.

Исходя из вышесказанного, можно представить суммарный объем пор в единице объема или пористость в следующем виде:

$$\dot{V} = V_{\text{max}} = \int_{r_0}^{r_{\text{max}}} f(r) dr. \quad (3.2)$$

Соответственно количество жидкости в пористом теле будет характеризоваться удельной влагоемкостью:

$$U = \frac{\rho_p}{\rho \int_{r_0}^{r_{\text{max}}} f(r) dr}, \quad (3.3)$$

где ρ – общая плотность, г/см³;

ρ_p – плотность жидкости, г/см³ [249].

Используя функцию $f(r)$, можно определить основные тепломассопереносные параметры дисперсного тела, что позволит охарактеризовать его проницаемость. Мы считаем, что функция $f(r)$ является одной из важнейших характеристик поровой структуры текстильных материалов.

В настоящее время нет единой системы классификации пор по размерам. В данной работе применялась классификация, разработанная Лыковым А.В. [250]. Согласно этой классификации все поры делятся на макропоры, заполняемые только при контакте с жидкостью, и микропоры, заполняемые путем сорбции. Однако, учитывая различный механизм переноса паров жидкости в микропорах, Луцык Р.В., Малкин Э.С. и Абаржи И.И. в своей монографии дополнили эту классификацию [171]. По уточненной классификации предполагается, что микропоры, в свою очередь, также делятся на три группы:

- крупные микропоры (супермикропоры), заполняемые по механизму

капиллярной конденсации жидкости ($10^{-8} < r < 10^{-7}$ м);

- мезомикропоры, заполняемые по механизму полимолекулярной адсорбции ($10^{-9} < r < 10^{-8}$ м);

- ультрамикропоры, заполняемые по механизму мономолекулярной адсорбции ($r < 10^{-9}$ м).

Для исследования поровой структуры шерстяных волокон нами применен термогравиколориметрический (ТГК) метод, который по сравнению с другими методами обладает рядом преимуществ. Среди них особенно следует отметить то, что разработанный метод позволяет проводить опыты в условиях, максимально приближенных к реальным технологическим процессам и с учетом специфических особенностей материалов.

ТГК метод основан на том, что предварительно увлажненный образец шерсти помещают в баротермостат и проводят сушку при постоянных в течение опыта параметрах среды. При этом постоянно регистрируют изменение температуры (термограмма сушки) и массы (кривая сушки) образца шерсти. На термограмме выделяются критические точки, по времени сушки и влагосодержанию образца, соответствующие границам периодов последовательного удаления при сушке из дисперсного тела влаги, различной по формам и видам связи и положению ее в порах. Проектируя выделенные критические точки термограммы на кривую сушки, определяют количество влаги в образце, соответствующее различным формам и видам связи.

Общий вид термограмм сушки коллоидных капиллярно-пористых тел, к которым относится шерсть, и схема кинетики последовательного удаления влаги разных форм и видов связи в процессе сушки материалов приведены на рис. 3.6.

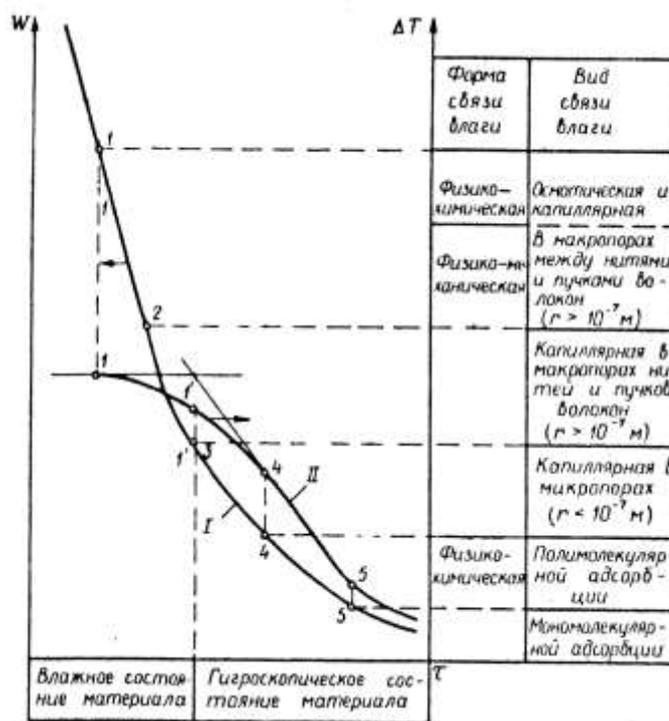


Рис. 3.6. Термограммы последовательного испарения влаги разных форм и видов связи при сушке шерстяного волокна:

I – термограмма сушки;

II – кривая сушки.

Термограммы, представленные на рис. 3.6, отражают установленный Казанским М.Ф. [251] общий закон последовательного удаления из тела влаги различных форм и видов связи. Также представленные термограммы показывают, что при атмосферном давлении и температуре до 100°C в процессе сушки тела удаляется влага двух основных форм связи: физико-механической и физико-химической. Эти две формы связи влаги делятся критическими точками на шесть видов. Критическая точка 1 на термограмме соответствует границе испарения свободной воды над образцом (полная влагоемкость). От точки 1 до 3 происходит удаление капиллярной влаги из макропор (радиусом более 10^{-7} м) и осмотической влаги.

Точка 3 соответствует началу испарения влаги гигроскопического состояния. От точки 3 до точки 4 происходит удаление влаги из микропор (радиусом менее 10^{-7} м). Точка 4 соответствует максимальному количеству

адсорбированной влаги, то есть, начиная с точки 4, удаляется влага полимолекулярной адсорбции, а от точки 5 и до конца сушки происходит испарение адсорбированной влаги монослоя. На термограмме (кривая I) можно выделить только один прямолинейный участок между точками 4 и 5. Этот участок соответствует периоду испарения влаги, наиболее интенсивно связанной с материалом.

Таким образом, к влаге физико-механической формы связи относится три вида капиллярной влаги:

- два из них представляют капиллярную воду, различную по особым состояниям (капиллярному и менисковому или стыковому) в макропорах - порах, заполняемых только при контакте с водой;

- третий – капиллярную влагу микропор, которые могут заполниться путем сорбции молекул воды [250].

Влага физико-химической формы связи может состоять из осмотической воды, двух видов адсорбированной влаги – поли- и мономолекулярных слоев и адсорбированной (диффундируемой внутрь материала) влаги, которая удаляется при температурах выше 100°C. Еще более высоких температур требует удаление из материала химически связанной влаги, что, как правило, ведет к деструкции. Поэтому эта форма связи влаги ТК методом не определяется.

С помощью термограмм и кривой сушки коллоидного капиллярно-пористого тела нами исследованы дифференциальные влагообменные свойства материала, рассчитаны полный объем пор, объемы макро- и микропор, определена удельная поверхность поли- и монослоя, рассчитаны диаметры и объемы пор, заполняемых увлажняемой жидкостью по механизму поли- и мономолекулярной адсорбции, определена степень набухания материалов в данной жидкости и величина пористости твердой фазы.

Термограммы исследуемых проб шерстяного волокна, обработанного по различным вариантам, имели S-образный вид, что является характерным для

дисперсных капиллярно-пористых коллоидных тел. Расчет разности влагоемкости проб в соседних критических точках термограмм сушки позволил определить объемы пор, которые характеризуют влияние способа модификации на структуру шерсти. Полученные результаты определения поровой структуры волокон шерсти ТГК методом представлены в табл. 3.4 и табл. 3.5.

Таблица 3.4

Влагообменные свойства шерсти

Вариант модификации	Дифференциальное влагосодержание, W, %			
	полная влагоемкость	гигроскопическая влага	адсорбированная влага	
			полислои	монослои
необработанное волокно	79	35	14,2	4,7
хлорирование	110,6	44,5	18,2	4,7
пероксидная обработка	106,2	41,3	15,6	4,7
ферментная обработка	92	44,2	17,4	4,7
электроразрядная обработка	104,7	46,6	14,4	4,7

Анализ данных, характеризующих влагообменные свойства шерсти, свидетельствует о том, что независимо от варианта обработки наблюдается увеличение объема макропор, а, следовательно, и полной влагоемкости образцов шерсти. Наибольшей гигроскопичностью обладает волокно, подвергнутое электроразрядной обработке.

Поровая структура шерсти

Вариант модификации	Объем $\Delta V \cdot 10^{-5}$, м ³ /кг			
	макропоры $r > 10^{-7}$ м	микропоры $10^{-8} < r < 10^{-7}$ м	ультрамикропоры	
			полислой, $10^{-9} < r < 10^{-8}$ м	монослой, $r < 10^{-9}$ м
необработанное волокно	39,5	21,3	9,5	4,7
хлорирование	71	32	13,5	4,7
пероксидная обработка	67,3	28,9	10,9	4,7
ферментная обработка	54,4	31,1	12,7	4,7
электроразрядная обработка	64	35,2	9,8	4,7

Поровая структура шерстяного волокна на макро-, микро- и ультрамикроуровне представлена в виде диаграммы на рис. 3.7.

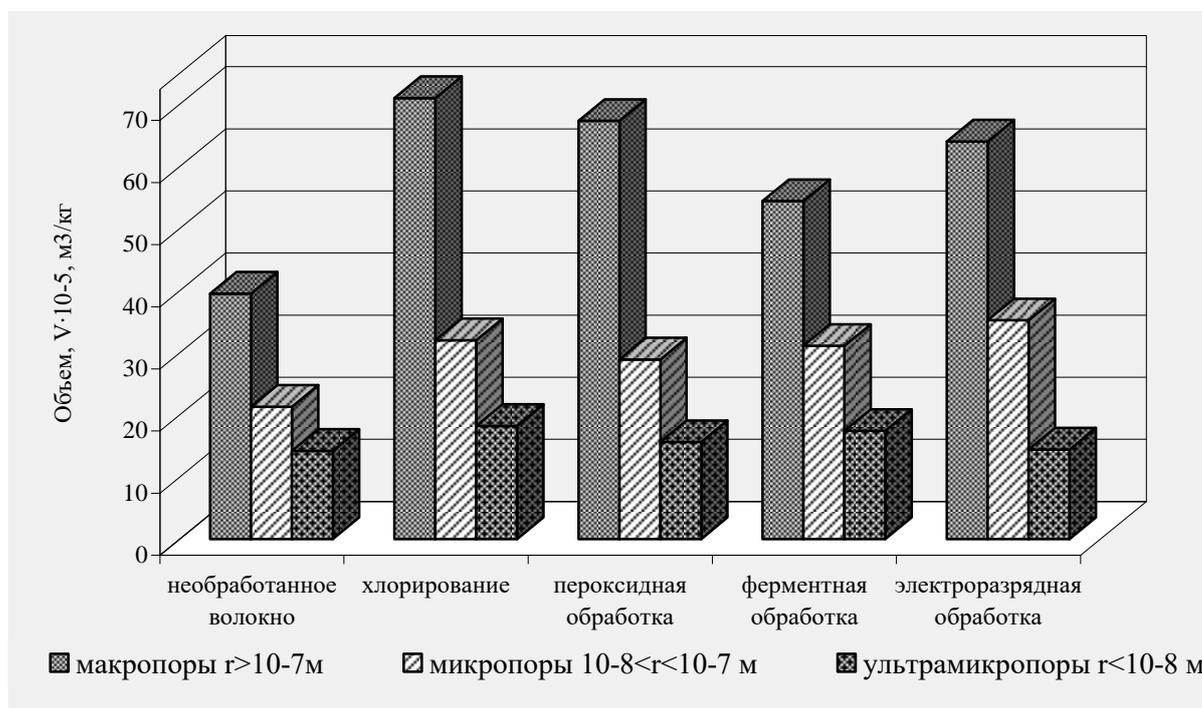


Рис. 3.7. Поровая структура шерсти

Данные табл. 3.5 и рис. 3.7 показывают, что волокна шерсти, обработанные хлором и пероксидом водорода, обладают наибольшим объемом

макропор. На наш взгляд, данный факт можно объяснить появлением на поверхности волокон множественных неровностей, расколов и трещин, наличие которых свидетельствует о существенном разрушении волокна.

Ранее нами было отмечено, что в результате электроразрядной обработки происходит модификация чешуйчатого слоя, внешне выражающаяся в сглаживании поверхности кутикулы [213, 223]. Чешуйчатая поверхность шерстяного волокна имеет своеобразную нанопористую структуру с большой удельной поверхностью (около 5000 см²/г), покрытую многочисленными порами. Многие технологические свойства шерсти, такие как трение волокна о волокно в процессе прядения, адгезия смолы поверхностью шерстяного волокна при противоусадочной отделке, смачивание поверхности волокна печатными пастами, проникновение красителей и ТВВ внутрь волокна и другие свойства определяются состоянием чешуйчатого слоя [31].

Полученные результаты (табл. 3.4, табл. 3.5 и рис. 3.8) показывают также, что объем микропор и количество адсорбированной влаги образцами шерсти, подвергнутых химической модификации, отличаются незначительно. Мы считаем, что данный факт свидетельствует о том, что ЭРНОК в процессе модификации шерстяного волокна оказывает влияние как на поверхность волокна, так и на его внутреннюю структуру.

Согласно данным табл. 3.4, табл. 3.5 и рис. 3.8, образцы шерсти после электроразрядной обработки характеризуются высоким показателем гигроскопической влаги и объемом микропор, что свидетельствует о высокой сорбционной способности шерсти. Поэтому можно утверждать, что частичная деструкция поверхности кутикулы в результате воздействия комплекса физико-механических факторов ЭРНОК является причиной повышения сорбционных свойств шерстяных волокон.

Таким образом, можно заключить, что ЭРНОК как метод модификации шерстяного волокна является наиболее перспективным, по сравнению с исследуемыми химическими методами воздействия на шерсть. В ходе

эксперимента нами доказано, что волокно после электроразрядной обработки характеризуется незначительной потерей массы и увеличением разрывной нагрузки, повышением сорбционной восприимчивости по отношению к кислотным красителям вследствие модификации волокна не только на поверхностном, но и на внутреннем уровне.

4.4. Влияния способа модификации на химические свойства шерстяного волокна

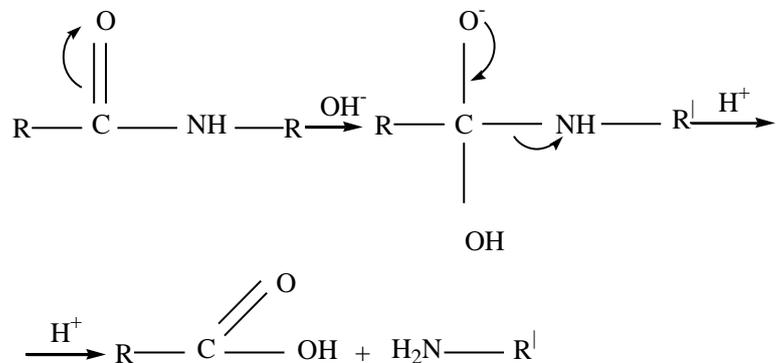
Отношение шерсти к химическим реагентам, воде, пару, светопогоде, микроорганизмам характеризует ее химические свойства. Проявляемая шерстью высокая химическая активность непосредственно связана со строением волокна и с аминокислотным составом кератина. Так, содержание групп NH_2 и COOH (концевых и входящих в состав диамино- и дикарбоновых кислот) обуславливает амфотерные свойства шерсти.

Наибольший практический интерес представляет вопрос о влиянии щелочи, кислоты и МГР на модифицированное шерстяное волокно, так как по степени растворимости шерсти в данных веществах можно судить о прочности волокна и об изменении количества соответствующих функциональных групп. Поэтому далее в работе было изучено влияние различных способов модификации на растворимость шерсти в 0,1н растворе NaOH , 4н растворе HCl и МГР.

В процессе обработки воздействие кислот и щелочей на кератин шерсти приводит к протеканию в каждом отдельном случае различных химических реакций. Наличие щелочных (NH_2) и кислотных групп (COOH) объясняет амфотерный характер кератина шерсти. Кислотные свойства у кератина выражены сильнее, поэтому он легче реагирует со щелочами.

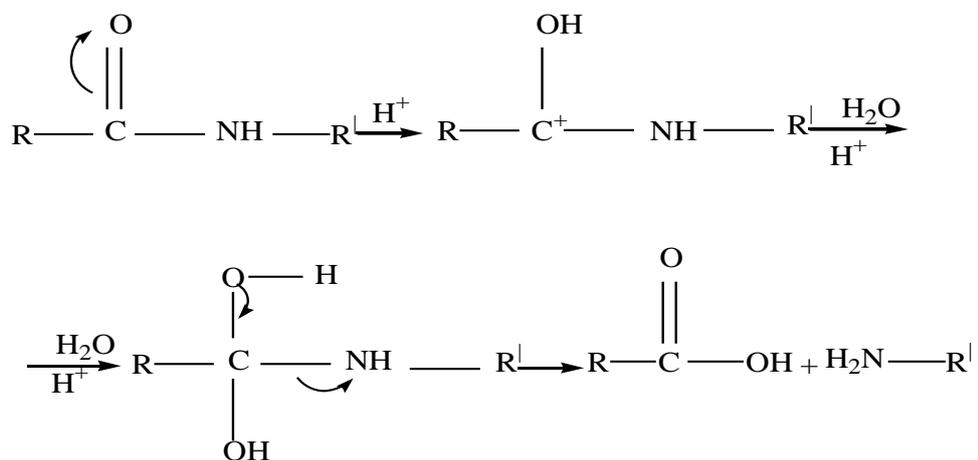
Известно [31, 252], что под действием растворов щелочей происходит более интенсивный и менее избирательный гидролиз кератина. Действие

щелочей на шерсть начинается с поверхности. Сначала разрушается чешуйчатый слой, затем межклеточное вещество и, наконец, клетки коркового и сердцевинного слоев. Основным процесс гидролитического разрушения пептидных связей может быть представлен следующим образом:



Растворимость шерсти в разбавленных щелочах (0,1н NaOH) при невысокой температуре (65°C) в течении 1 ч зависит от степени повреждения волокна, природы и количества поперечных связей и является наиболее простым стандартным методом оценки указанных показателей [31, 252].

По мере разрушения волокна растворимость шерсти в кислотах также возрастает. В условиях кислотного гидролиза вода атакует протонированный амид по схеме:



На характер протекающих реакций с кератином помимо реакционной способности отдельных функциональных групп оказывает влияние пространственные затруднения, то есть доступность функциональных групп. Особую роль при этом играет диффузионный фактор, который является определяющим скорости многих реакций.

В свою очередь протекание диффузионных процессов определяется гистологическим строением волокна, то есть во многом зависит от состояния кутикулы волокна. Аморфные области в волокне (матрица) более доступны действию химических реагентов и значительно больше набухают в водных системах, чем упорядоченные (фибрилярные), а наличие неповрежденного чешуйчатого слоя является дополнительным препятствием для проникания реагентов внутрь волокна [31].

В данной работе о влиянии способов подготовки на химические свойства шерсти судили по показателю потери массы шерсти после воздействия 4н HCl, 0,1н NaOH и МГР при модуле ванны 50 и температуре 65°C в течении 1 ч. Экспериментальные данные представлены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Влияние способа модификации на химические свойства шерсти

Способ модификации	Потеря массы		
	при щелочном гидролизе П _щ , %	при кислотном гидролизе П _к , %	при растворении в МГР, П _{мгр} , %
Необработанное волокно	11,9	10,6	42,2
Хлорирование	13,0	12,0	50,2
Пероксидная обработка	14,5	14,4	48,8
Ферментная обработка	12,4	11,8	43,6
Электроразрядная обработка	11,7	8,6	40,1

Растворимость шерсти в щелочи характеризует степень гидролиза основных полипептидных цепей кератина. Для неповрежденной шерсти в зависимости от ее вида, сорта и качества растворимость в щелочи колеблется в пределах 11,5%-15,9% [26, 31, 36]. Результаты, приведенные в табл. 3.6, свидетельствуют о том, что устойчивость шерстяного волокна к действию щелочи зависит от способа модификации. Мы установили, что наибольшее

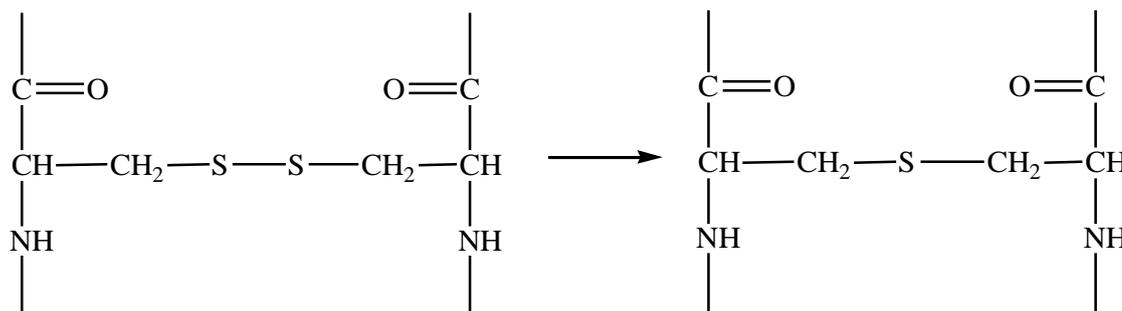
деструктирующее воздействие на кератин оказывает пероксидная обработка и хлорирование, под воздействием которых происходит разрыв и укорочение полипептидных цепей шерстяного волокна, что также подтверждается результатами определения прочности на разрыв (табл. 3.4). Причиной значительного повреждения волокна под действием фермента, по всей видимости, является как его высокая протеолитическая активность, так и способность гидролизовать не только амидные, но и сложноэфирные и лактонные связи. Электроразрядная обработка не только не уменьшает растворимость шерсти в щелочи, но и несколько ее повышает, что свидетельствует о сохранности полипептидных цепей кератина шерсти.

Отношение шерстяного волокна к действию кислоты указывает на количество водородных связей в кератине шерсти. Для неповрежденной шерсти различного вида, сорта и качества растворимость в кислоте составляет 10-15% [26, 31, 36]. Полученные экспериментальные данные (табл. 3.6) свидетельствуют о том, что пероксидная и ферментная обработки, а также хлорирование приводят к снижению количества водородных связей, а воздействие ЭРНОК наоборот способствует возникновению новых водородных связей, на что указывает снижение кислотной растворимости шерстяного волокна.

Определять количество поперечных связей кератина шерсти методом растворения в МГР предложили Лис К. и Элворт Ф. [253, 254]. По результатам многолетних исследований Сатлоу Г. [255-260] также пришел к выводу, что данный метод позволяет проводить точные количественные анализы. Уменьшение растворимости шерсти в МГР можно объяснить превращением цистиновых связей в более прочные лантиониновые.

Согласно современным представлениям о строении шерстяного волокна, оно состоит из продольно расположенных белковых (полипептидных) цепей и поперечных связей между этими цепями. Под влиянием щелочных обработок происходит превращение дисульфидных связей кератина шерсти в

лантиониновые, при этом деструкции полимерной цепи не наблюдается [351].



Основные поперечные связи – дисульфидные (цистиновые) и водородные, количество которых оказывает существенное влияние на прочность шерстяных волокон [26, 31, 36]. Поперечные связи, особенно дисульфидные, повышают прочность шерсти в мокром состоянии. Наличием последних объясняется полная нерастворимость шерстяных волокон в полярных растворителях и малое набухание в поперечном направлении.

Прочность шерстив сухом виде сильно зависит от количества пептидных связей, то есть от длины главной цепи. Так, прочность волокон существенно уменьшается, если разрушится 10-15% исходных пептидных связей. Также разрыв пептидных связей влияет и на прочность шерсти в мокром состоянии. При этом не подлежит сомнению тот факт, что максимальная степень разрушения вызывается гидролизом главных цепей, поскольку прочность сухих волокон гораздо выше, чем мокрых.

По нашему мнению, при электроразрядной обработке реакцию, в которой разрывается цистиновая поперечная связь ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$) и образуется лантиониновая поперечная связь ($-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$), могут инициировать гидроксид-ионы, образующиеся в воде под воздействием ЭРНОК.

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 3

1. С целью обоснования выбора ЭРНОК как способа модификации шерстяного волокна проведена экспериментальная сравнительная оценка

влияния способа обработки на физико-механические, технологические, сорбционные и химические свойства волокна.

2. Определено, что осуществление процесса модификации способом электроразрядной обработки способствует получению высококачественной шерсти, которая характеризуется улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами по сравнению с образцами шерстяного волокна, полученными при обработке классическими химическими и биохимическим способами. Шерстяное волокно после электроразрядной обработки характеризуется высокой прочностью, извитостью, низкой степенью свойлачивания при максимальном сохранении длины и тонины отдельных волокон.

3. Исследование сорбционных характеристик шерсти путем определения сорбции красителей и ТГК-анализа показало, что волокно, подвергнутое электроразрядной обработке, обладает наибольшей гигроскопичностью и объемом микропор и, как следствие, высоким показателем крашивания.

4. Изучение химических свойств шерсти путем определения ее растворимости в щелочи, кислоте и растворе МГР показало, что под влиянием основных действующих факторов ЭРНОК в шерстяном волокне сохраняются основные полипептидные цепи кератина, возникают новые водородные связи, а цистиновые превращаются в более прочные лантиониновые.

5. В результате комплексного исследования изменений физико-механических, технологических, сорбционных и химических свойств шерсти нами экспериментально подтверждена теория модификации шерстяного волокна под действием электроразрядной обработки, которая заключается в изменении свойств шерсти на поверхностном, надмолекулярном и молекулярном уровне под влиянием действующих факторов ЭРНОК.

РАЗДЕЛ 4

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ШЕРСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ

Шерсть различного происхождения характеризуется значительным разнообразием и неоднородностью свойств, поэтому в промышленности ее подразделяют на виды. Видом шерсти называют шерсть, обладающую характерными признаками и свойствами, определяющими ее использование и способы применения.

На наш взгляд, в данной работе наиболее значима классификация видов шерсти по показателям тонины волокна. Согласно этой классификации шерстяное волокно подразделяется на тонкое, полутонкое, полугрубое и грубое (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Виды шерсти по показателю тонины

Вид шерсти	Тонина, мкм
Тонкая	до 25
Плутонкая	25,1-31
Полугрубая	31,1-40
Грубая	40,1-67

От тонины волокон шерсти зависит способ ее переработки и назначение текстильных материалов. С технологической точки зрения каждый вид шерсти имеет свои недостатки. Так, тонкая и полутонкая шерсть больше всего склонна к свойлачиванию, полугрубая и грубая шерсть, в свою очередь, недостаточно извита и обладает относительно большой тониной.

В связи с этим в работе было изучено влияние воздействия ЭРНОК на шерстяное волокно различной тонины в процессе его модификации. Согласно

созданной классификации показателей свойств волокна (раздел 3) в работе были исследованы геометрические, физико-механические, сорбционные (надмолекулярная и капиллярно-поровая структура) и химические свойства, тонкого, полутонкого и грубого шерстяных волокон, характеристика которых представлена в подразделе 2.1.

4.1. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на геометрические и физико-механические свойства шерстяного волокна.

Из всех текстильных волокон шерсть с ее сложной химической и физической структурой является наиболее чувствительной к изменениям, возникающим при обработке. Механическая прочность шерсти играет важную роль при формировании готового текстильного материала. В процессе переработки у шерсти, потерявшей прочность, повышается обрывность волокон при чесании и обрывность пряжи в прядении и ткачестве, что приводит к увеличению отходов и ухудшению качества готового изделия [31, 319-321].

Для обоснования целесообразности применения электроразрядной обработки для модификации поверхности в технологиях переработки шерстяного волокна необходимо оценить изменение физико-механических и геометрических свойств волокна, поскольку именно они определяют деформационные изменения в волокнистом материале и его технические свойства, а следовательно конечный результат и эффект технологической операции.

Несмотря на то, что результаты исследований физико-механических свойств шерстяного волокна опубликованы во многих фундаментальных работах отечественных и зарубежных авторов [31, 35, 37, 51, 53, 54, 59, 60, 62-64], до настоящего времени еще не установлена в полном объеме связь между механическими свойствами волокон шерсти и ее молекулярным и

морфологическим строением.

В данной работе изучалось влияние ЭРНОК на геометрические и физико-механические свойства шерстяных волокон, а именно: среднюю тонины, среднее значение степени извитости и степень свойлачивания. Для получения более полной картины о воздействии ЭРНОК на шерсть также приведены результаты изменения относительной разрывной нагрузки (табл. 4.2, рис. 4.1).

Таблица 4.2

Изменение физико-механических свойств модифицированного шерстяного волокна с различной тониной

Способ обработки	Средняя тонины, мкм	Содержание свалянной шерсти, М, %	Среднее значение степени извитости, %	Относительная разрывная нагрузка, P_0 , сН/текс
Тонкое волокно				
Необработанная шерсть	19,40	-	20,53	6,56
После электроразрядной обработки	19,24	10,2	24,02	7,15
Полутонкое волокно				
Необработанная шерсть	26,60	-	15,20	5,26
После электроразрядной обработки	25,35	7,1	20,06	6,18
Грубое волокно				
Необработанная шерсть	31,2	-	2,50	8,27
После электроразрядной обработки	27	3,2	6,85	8,29

Комплексный анализ экспериментальных данных (табл. 4.2) показал, что независимо от тонины ЭРНОК воздействует на геометрические и физико-механические свойства волокна одинаково: среднее значение тонины шерстяного волокна уменьшается, извитость увеличивается, степень сваливания уменьшается при повышении прочности волокна на разрыв. При этом следует отметить, что физико-механические свойства различной по тонине шерсти изменяются в разной степени.

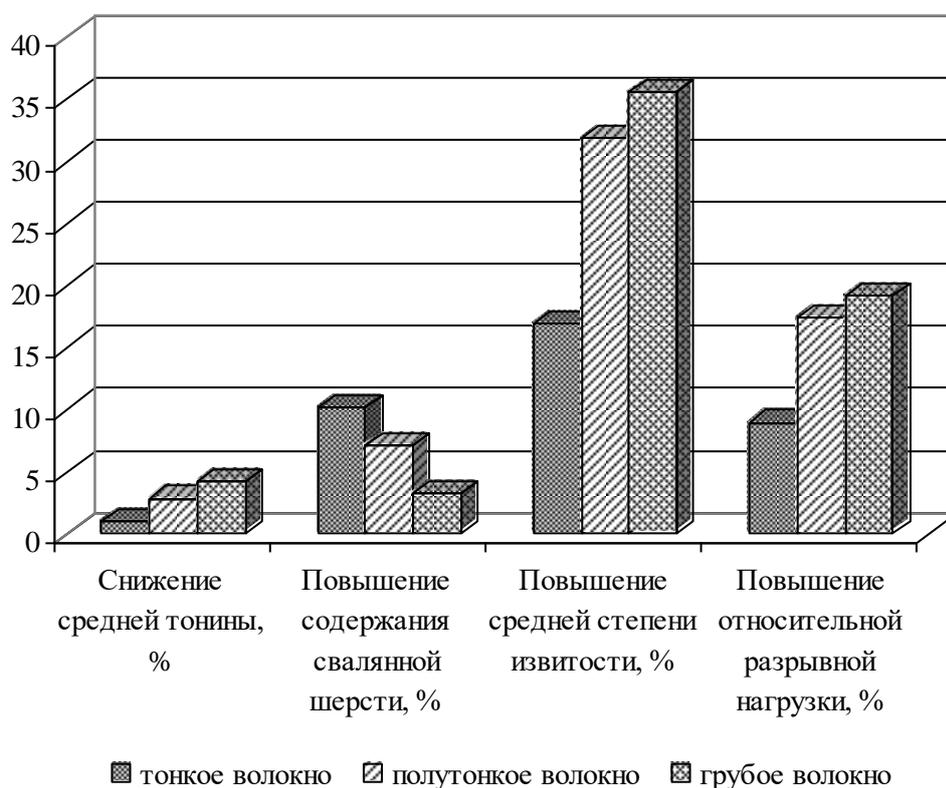
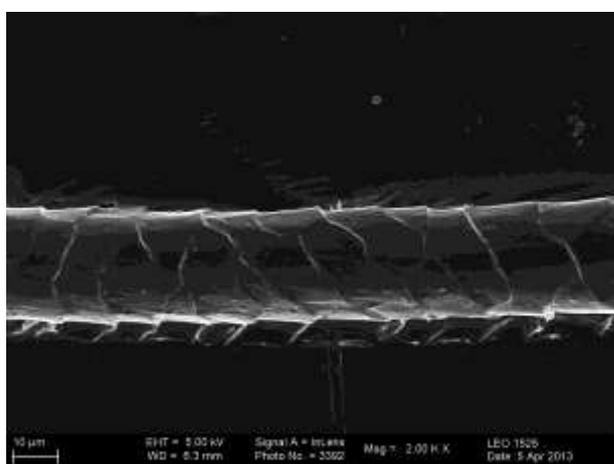


Рис. 4.1. Относительное изменение физико-механических свойств шерсти после электроразрядной обработки

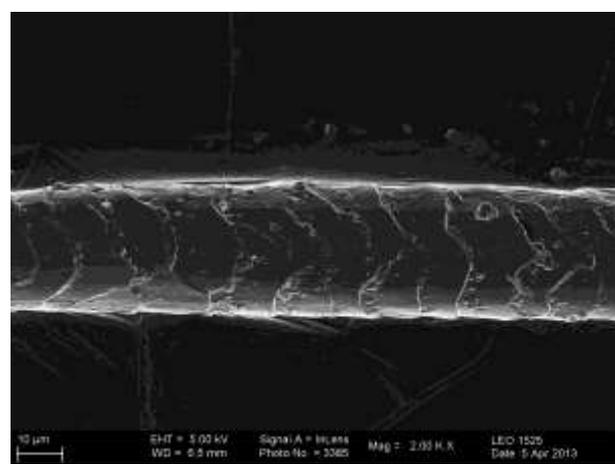
Представленные на рис. 4.1 данные показывают, что наибольшим поверхностным, химическим и структурным изменениям в результате воздействия ЭРНОК подвергается грубая шерсть, что можно объяснить особенностями ее гистологического строения. Толщина чешуйчатого слоя у тонкого волокна может колебаться в пределах 0,5-1,5 мкм, причем клетки расположены в один слой и незначительно перекрывают друг друга с выпуклой

стороны извитка (со стороны ортокортекса) и могут располагаться в 1-2 слоя с более высокой степенью перекрытия клеток с вогнутой стороны извитка (со стороны паракортекса). Грубое же волокно толщиной 60-100 мкм имеет чешуйчатый слой, клетки которого расположены в 6-10 слоев по периметру волокна, при этом паракортекс находится снаружи, а ортокортекс – внутри волокна [31, 51, 54, 59, 60].

С целью подтверждения выдвинутого нами предположения о поверхностной модификации шерсти различной тонины под влиянием электроразрядной обработки была исследована поверхность волокон методом растровой электронной микроскопии (рис. 4.2-4.4).



a)

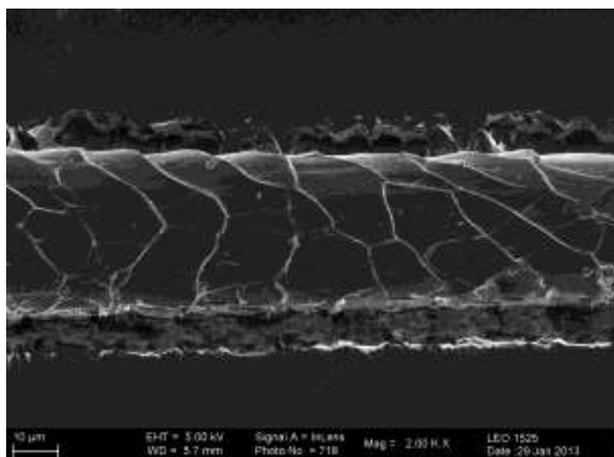


б)

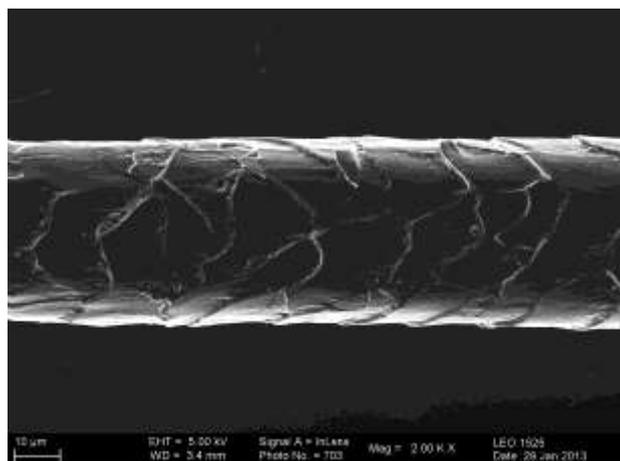
Рис. 4.2. Микрофотографии поверхности тонкого шерстяного волокна:

a) необработанное волокно;

б) волокно после электроразрядной обработки.



a)

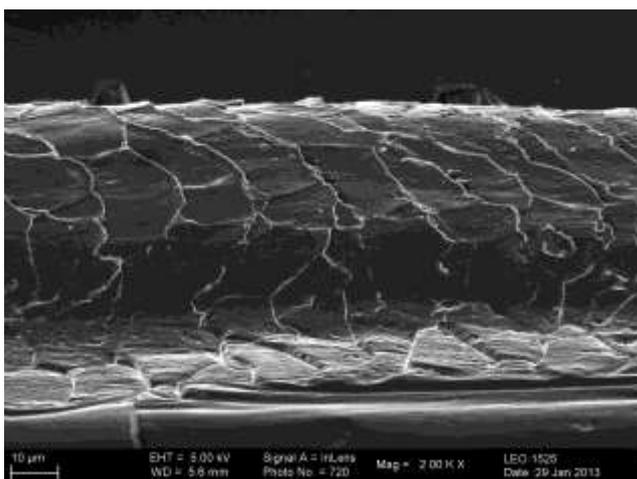


б)

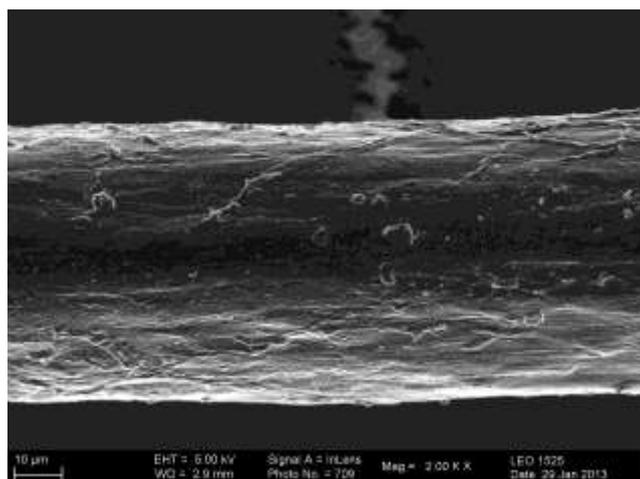
Рис. 4.3. Микрофотографии поверхности полутонкого шерстяного волокна:

a) необработанное волокно;

б) волокно после электроразрядной обработки.



a)



б)

Рис. 4.4. Микрофотографии поверхности грубого шерстяного волокна:

a) необработанное волокно;

б) волокно после электроразрядной обработки.

Представленные микрофотографии (рис. 4.2-4.4) подтверждают тот факт, что ЭРНОК интенсивнее воздействует на волокна грубой шерсти, чем на тонкой и полутонкой. При этом чешуйчатый слой грубого волокна максимально сглаживается.

По нашему мнению непосредственное воздействие ударной волны электрического разряда приводит к частичному разрушению чешуйчатого слоя. Также сглаживанию чешуек шерсти способствуют образующиеся в воде под влиянием ЭРНОК пероксид водорода и свободные радикалы. Таким образом, комплексный анализ полученных результатов подтверждает выдвинутую нами научную гипотезу модификации шерсти под воздействием ЭРНОК, так как об изменениях кутикулы шерсти свидетельствует не только уменьшение средней тонины волокон, но и снижение степени сваливания шерсти после электроразрядной обработки.

Однако воздействие ЭРНОК на шерстяное волокно не ограничивается только поверхностными изменениями волокна. Полученные результаты (табл. 4.2) свидетельствуют о том, что электроразрядная обработка влечет за собой также химические и структурные превращения, на что указывают увеличение степени извитости и повышение разрывной нагрузки.

Известно, что извитость шерсти обеспечивает наличие орто- и паракортекса [31, 33-35]. По своему строению макрофибриллы, образующие веретенообразные клетки ортокортекса, относительно малы, однородны и четко отделены друг от друга. Макрофибриллы паракортекса имеют большие размеры и нерегулярно расположены. Орто- и паракортекс тесно примыкают друг к другу, имеют одинаковый аминокислотный состав, но отличаются соотношением аминокислот. В паракортексе превалирует содержание цистина, а также аминокислот, характеризующихся большей основностью, чем аминокислоты ортокортекса, в результате чего паракортекс интенсивнее окрашивается основными красителями, что говорит о преимущественном содержании в его боковых цепях остатков аминокислот кислотного характера.

Таким образом, судя по результатам определения степени извитости мы считаем, что электроразрядная обработка влечет за собой изменение аминокислотного состава волокон шерсти. Повышение прочности предположительно можно объяснить упорядочением внутренней структуры

волокна вследствие электроразрядной обработки.

4.2. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на структурные, надмолекулярные и сорбционные характеристики шерстяного волокна

Полученные ранее результаты, указывающие на повышение разрывной нагрузки шерсти под влиянием ЭРНОК, свидетельствуют об изменении структуры шерстяного волокна.

С целью изучения изменения структуры шерсти после электроразрядной обработки проводили исследования с применением современного аппаратного метода – ИК-спектроскопии, которая была осуществлена на спектрофотометре с Фурье-преобразованием „Tensor-37” снятием спектра на просвет.

Предварительно образцы подвергались дроблению и прессованию с порошком KBr с целью получения таблетки вещества. На рис. 4.5-4.8 представлены полученные ИК-спектры исходной и модифицированной шерсти различной тонины.

Сопоставляя ИК-спектры образцов исходной и обработанной шерсти различной тонины (рис. 4.5) видно, что профили основных полос поглощения, характерные для шерстяного волокна, подобны, и ИК-спектры представляют характеристический спектр полиамида (белка), основными полосами которого являются:

- полосы поглощения валентных колебаний NH-групп в области 3000-3600 см^{-1} ;
- поглощения валентных колебаний (C=O)-связи с максимумом 1658 см^{-1} (амид I);
- деформационные колебания NH-групп с максимумом 1531 см^{-1} (амид II).

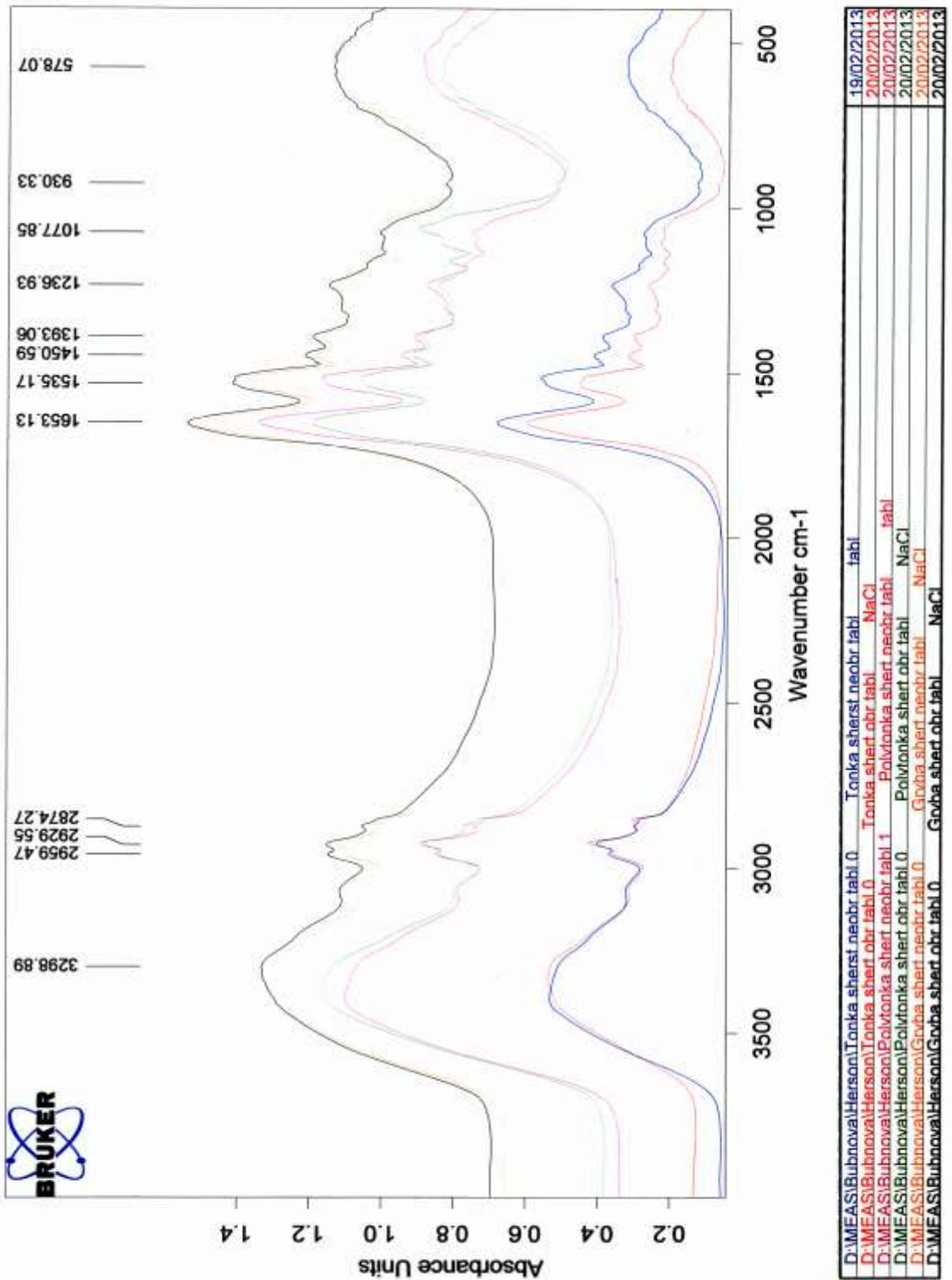


Рис. 4.5. ИК-спектры исходной и обработанной шерсти различной тонины

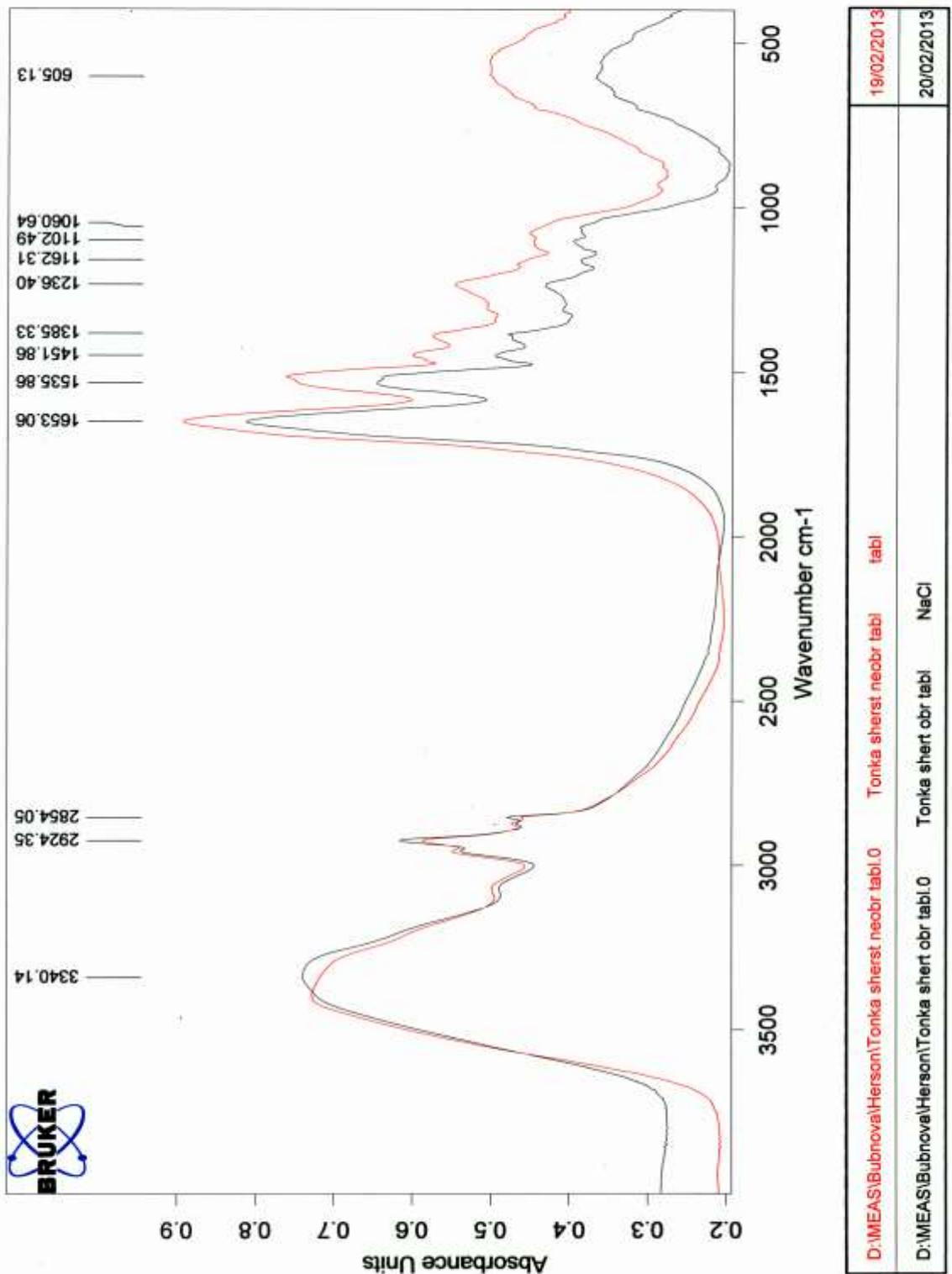


Рис. 4.6. ИК-спектры исходной и обработанной тонкой шерсти

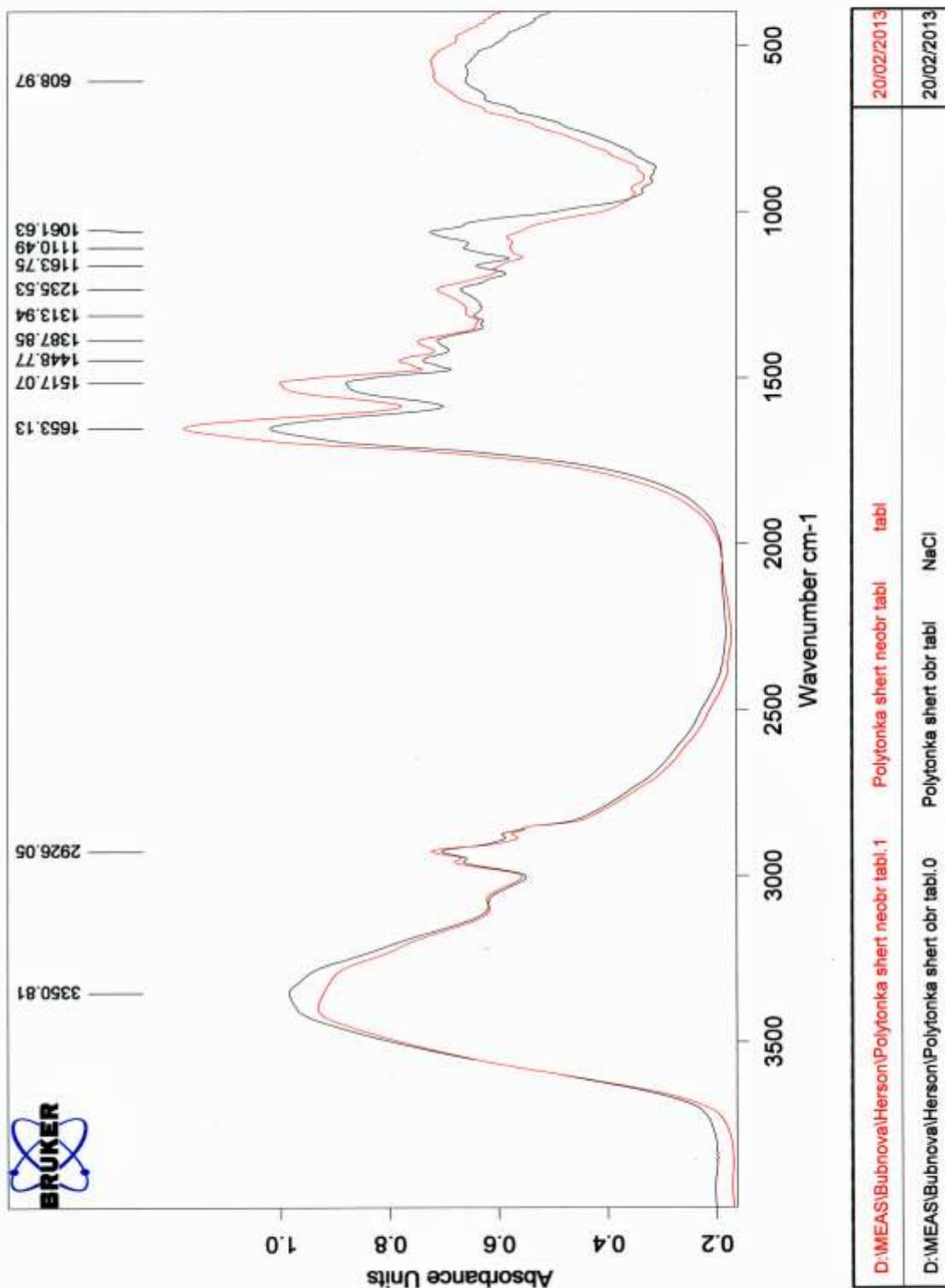
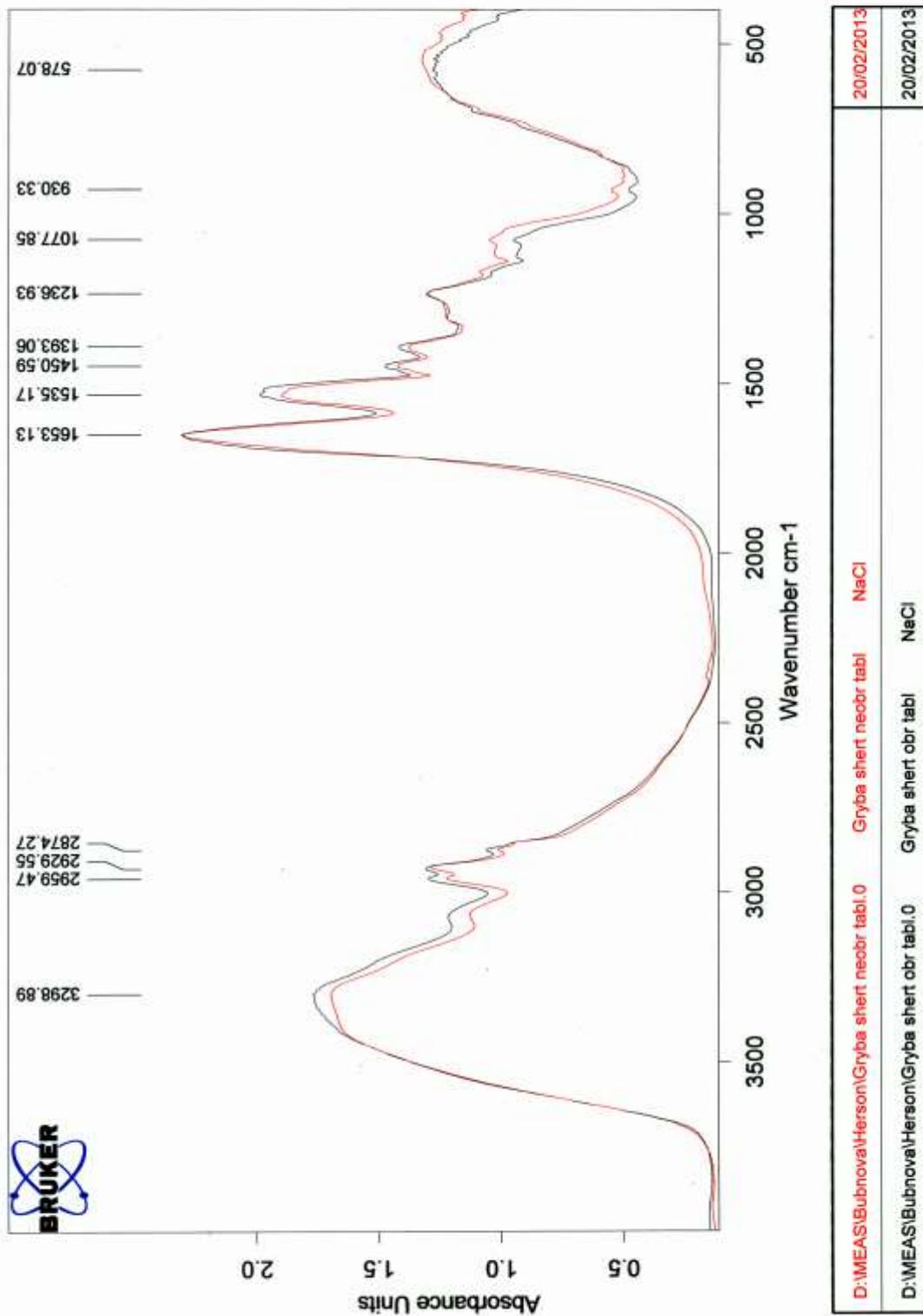


Рис. 4.7. ИК-спектры исходной и обработанной полутонкой шерсти



D:\MEAS\Bubnova\Herson\Gryba shert neobr tabl.0	Gryba shert obr tabl.0	NaCl	20/02/2013
D:\MEAS\Bubnova\Herson\Gryba shert obr tabl.0	Gryba shert obr tabl.0	NaCl	20/02/2013

Рис. 4.8. ИК-спектры исходной и обработанной грубой шерсти

ИК-спектры исходной и обработанной тонкой шерсти (рис. 4.6) имеют небольшие отличия, в основном в валентных и деформационных колебаниях NH-групп. Широкая полоса колебаний NH-групп исходной необработанной шерсти имеет два пика с максимумом 3406 см^{-1} и 3294 см^{-1} . Пик 3406 см^{-1} отвечает за слабо связанные водородными связями NH-группы, а 3294 см^{-1} – за связанные. Интенсивность первой полосы больше интенсивности второй, что свидетельствует о том, что количество свободных молекул NH-групп больше количества связанных водородными связями.

Аналогичные изменения наблюдаются и в области деформационных колебаний NH-групп – сложная полоса амида II имеет 3 пика: 1555 см^{-1} , 1537 см^{-1} и 1516 см^{-1} . Профиль данной полосы, то есть положение интенсивности пиков отличаются между ИК-спектрами необработанной и обработанной шерсти, что связано с изменениями в микроструктуре данных образцов.

Сравнивая ИК-спектры полутонкой шерсти, представленные на рис. 4.7, видно, что, как и в образцах тонкой шерсти наблюдаются незначительные изменения в области валентных и деформационных колебаний NH-групп. В области валентных колебаний NH-групп наблюдаются две несимметричные полосы с максимумами 3406 см^{-1} и 3294 см^{-1} . Полоса 3294 см^{-1} раздваивается на два максимума 3348 см^{-1} и 3294 см^{-1} , что связано с появлением в белковой структуре образца шерсти средне связанных водородными связями NH-групп.

Образцы грубой шерсти (рис. 4.8) в области $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$ имеют аналогичных два пика валентных колебаний NH-групп, но интенсивность полосы с максимумом 3294 см^{-1} в образце шерсти, подвергнутой воздействию ЭРНОК, больше, что подтверждает наличие большего количество связанных NH-групп по сравнению с образцом необработанной шерсти. Область деформационных колебаний NH-групп аналогична образцу тонкой шерсти.

Во всех трех парах полосы поглощения амида I не изменяются, и соотношение свободных и связанных (C=O)-связей остается постоянным.

Данная особенность связана с тем, что связь (C=O) является более устойчивой и слабее поддается влиянию окружающих групп.

При сравнении ИК-спектров трех типов (рис. 4.5-4.8) можно предположить, что основные изменения связаны с межмолекулярными структурными изменениями водородно-связанных NH-групп. В обработанных образцах меняется количество свободных и связанных NH-групп в пользу связанных, что говорит об упорядоченности структуры молекул белка, и наиболее явно это наблюдается в образцах грубой шерсти.

Дальнейшее изучение внутренней структуры волокнистых материалов проводили традиционными методами адсорбции [177]. Влияние ЭРНОК на структурные изменения шерстяного волокна были изучены путем сорбции паров бензола и воды, а также йода из раствора с концентрацией 0,2%. Их выбор основан на том, что бензол для шерсти является инертным сорбатом и характеризует суммарный объем макро- и мезопор [178-183]. Вода вызывает набухание шерсти, и величины сорбции при относительных давлениях $P/P_0=0,3-0,4$ пропорциональны количеству активных (полярных) центров в свободном объеме шерсти, при $P/P_0 \rightarrow 1$, как и в водных растворах при крашении, в результате набухания освобождаются межмолекулярные физические связи, и величина сорбции характеризует общее количество полярных групп в аморфных областях полимера [178-183]. Йод традиционно применяется для определения величины внутреннего объема полимерных материалов и характеризует суммарный объем микропор.

В табл. 4.3 представлены результаты определения величин сорбции паров бензола, воды и йода шерстяным волокном различной тонины до и после электроразрядной обработки.

Влияние ЭРНОК на сорбционную способность шерстяного волокна

Способ обработки	Величина сорбции		
	пары бензола, $a \times 10^{-2}$, см ³ /г	пары воды, $a \times 10^{-2}$, см ³ /г	йод, $a \times 10^{-2}$, см ³ /г
Тонкое волокно			
Необработанная шерсть	1,53	8,33	0,8
После электроразрядной обработки	2,78	12,66	0,84
Полутонкое волокно			
Необработанная шерсть	1,55	9,87	0,76
После электроразрядной обработки	2,83	14,18	0,81
Грубое волокно			
Необработанная шерсть	2,66	14,68	0,85
После электроразрядной обработки	3,99	25,39	0,94

Из анализа представленных данных видно, что после электроразрядной обработки сорбция паров бензола, воды и йода шерстяным волокном повышается, что свидетельствует об увеличении свободного объема в шерстяном волокне. Это подтверждает сделанное ранее предположение о том, что ЭРНОК способствует изменению не только поверхности шерстяного волокна, но и его внутренней структуры.

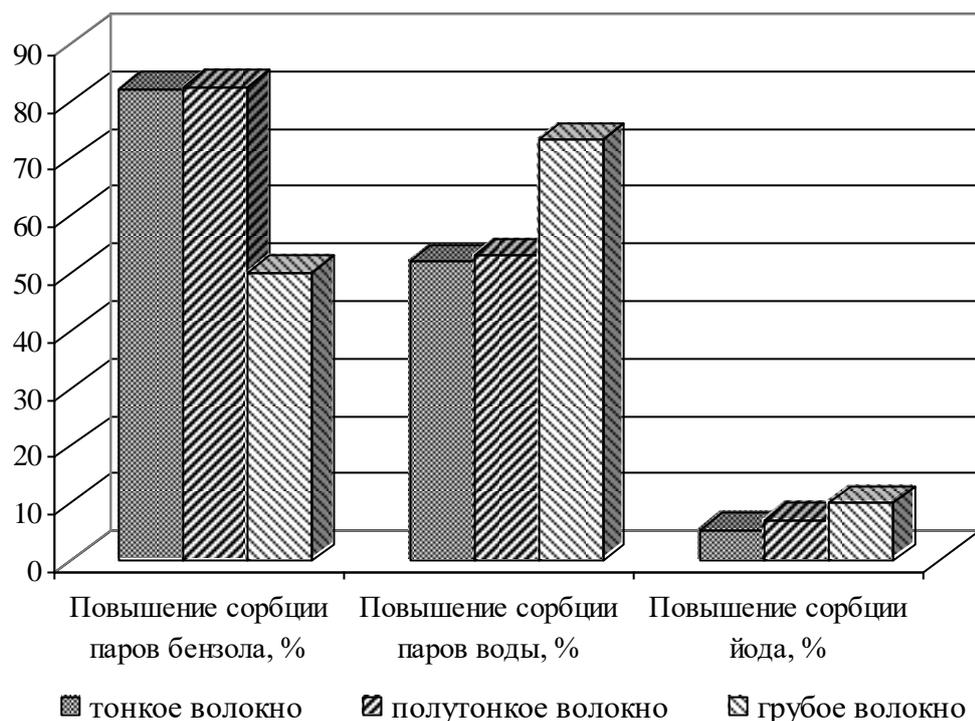


Рис. 4.9. Влияние ЭРНОК на сорбционную способность шерстяного волокна различной тонины

На рис. 4.9 видно, что на сорбционную способность модифицированного шерстяного волокна существенное влияние оказывает его тонины. Так, у тонкого и полутонкого волокна после воздействия ЭРНОК увеличивается количество макропор, поэтому сорбционная способность по отношению к парам бензола увеличивается на 81-82%. Образованные в процессе электроразрядной обработки активные частицы (пероксид водорода и свободные радикалы) отрывают подвижные атомы водорода функциональных групп полимерного субстрата, что, вероятно, приводит к возникновению новых связей внутри волокна. В результате рекомбинации полученных на поверхности шерстяного волокна радикалов активность его значительно повышается и, как следствие, возрастает сорбция.

Для грубого волокна характерно увеличение микропор, о чем свидетельствует увеличение сорбции паров воды на 73%. Повышение величины сорбции паров воды подвергнутым электроразрядной обработке шерстяным

волокном, по сравнению с необработанным, также свидетельствует о большей его гидрофильности и набухаемости.

Количество ультрамикропор существенно не изменяется – повышение сорбции йода для всех видов шерсти составляет 3-10%, что свидетельствует о разрыхлении чешуйчатого слоя (эпикутикулы). Увеличение сорбции йода модифицированным шерстяным волокном по сравнению с исходным косвенно может свидетельствовать о большем набухании волокна после воздействия ЭРНОК. Меньшая величина сорбции йода тонким волокном свидетельствует о меньшей его повреждаемости при модификации.

С целью подтверждения изменения поровой структуры, а также для определения взаиморасположения макромолекул и их ассоциатов шерстяного волокна под влиянием электроразрядной обработки был проведен рентгеноструктурный анализ методом широкоугольного рассеяния.

Широкоугольные дифрактограммы были получены на дифрактометре ДРОН-2.0 в излучении медного анода с никелевым фильтром в первичном пучке. Исследуемые мелкодисперсные порошки помещали в кюветы толщиной 0,5 мм с окошками из лавсана толщиной 17 мкм. Оптическая схема дифрактометра была модифицирована для проведения съемки „на просвет“. В работе [184] приведены детали проведения эксперимента и параметры рентгенооптической схемы. Такая рентгенооптическая схема очень удобна для проведения необходимых нормировочных процедур, таких как нормировка рассеяния на одинаковый рассеивающий объем образца и на поглощение рентгеновских лучей в образце. Перечисленные поправки для дифракционных данных, а также их приведение к одинаковой интенсивности первичного пучка были произведены путем расчета, описанного в научной работе [184]. Регистрация рассеянной интенсивности проводилась в режиме шагового сканирования сцинтилляционного детектора в диапазоне углов рассеяния от 2Θ до 60Θ . На рис. 4.10-4.12 представлены сравнительные дифрактограммы рассеяния для модифицированных и исходных образцов грубой, полутонкой и

тонкой шерсти.

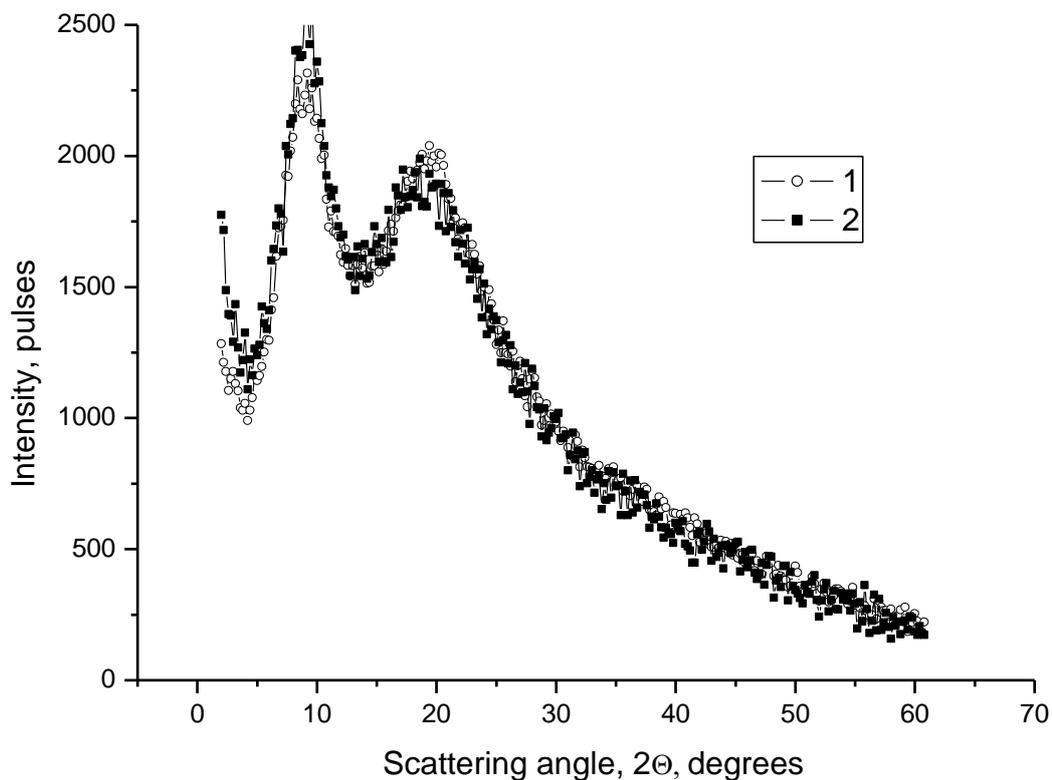


Рис. 4.10. Широкоугольная дифрактограмма рассеяния образцов грубой шерсти:

1 – необработанное волокно;

2 – волокно, модифицированное воздействием ЭРНОК.

На кривых, представленных на рис. 4.10, наблюдается два размытых максимума при углах рассеяния $8,8 \Theta$ и $18,6 \Theta$. Такой вид кривой рассеяния свидетельствует об аморфном характере ближней упорядоченности исследуемых образцов, то есть об отсутствии следов кристаллической фазы. Положение первого из наблюдаемых максимумов отвечает Брегговской периодичности около 1 нм, а второго – 0,46 нм.

В первом приближении особенности ближней упорядоченности шерстяного волокна можно сравнить с таковыми для линейного полимера полистирола, на дифракционной кривой которого тоже наблюдается два

размытых дифракционных максимума – при углах рассеяния 10Θ и $19,2 \Theta$. Первый максимум на дифрактограмме полистирола [261, 262] определяет боковую периодичность в распределении молекулярных цепей полистирола, то есть отвечает усредненному расстоянию между их центрами. Второй максимум отвечает средним расстояниям между атомами и атомными группами аморфного материала [184]. В таком случае, первый максимум кривой рассеяния шерсти отвечает средним расстояниям между осями молекулярных цепей, скрученных в стержнеподобные структуры, а второй – средней ближней упорядоченности материала.

Из рис. 4.10 следует, что дифрактограмма материала, подвергшегося обработке, практически совпадает с дифрактограммой исходного материала. Наблюдаются лишь незначительные различия в интенсивностях дифракционных максимумов. Наиболее заметны различия двух представленных кривых в начальной области рассеяния – на кривой рассеяния модифицированным материалом в области углов рассеяния от минимального 2Θ до 5Θ наблюдается заметное повышение интенсивности. Известно [184], что данная область рассеяния относится к так называемому малоугловому рассеянию. Принципиальное отличие этого рассеяния от широкоугового заключается в том, что причиной его проявления является наличие наноразмерных (1-200 нм) областей с отличающейся от матричного материала плотностью. Это могут быть как области повышенной плотности (типа нанонаполнителей), так и наноразмерные пустоты, что, предположительно, и наблюдается в нашем случае.

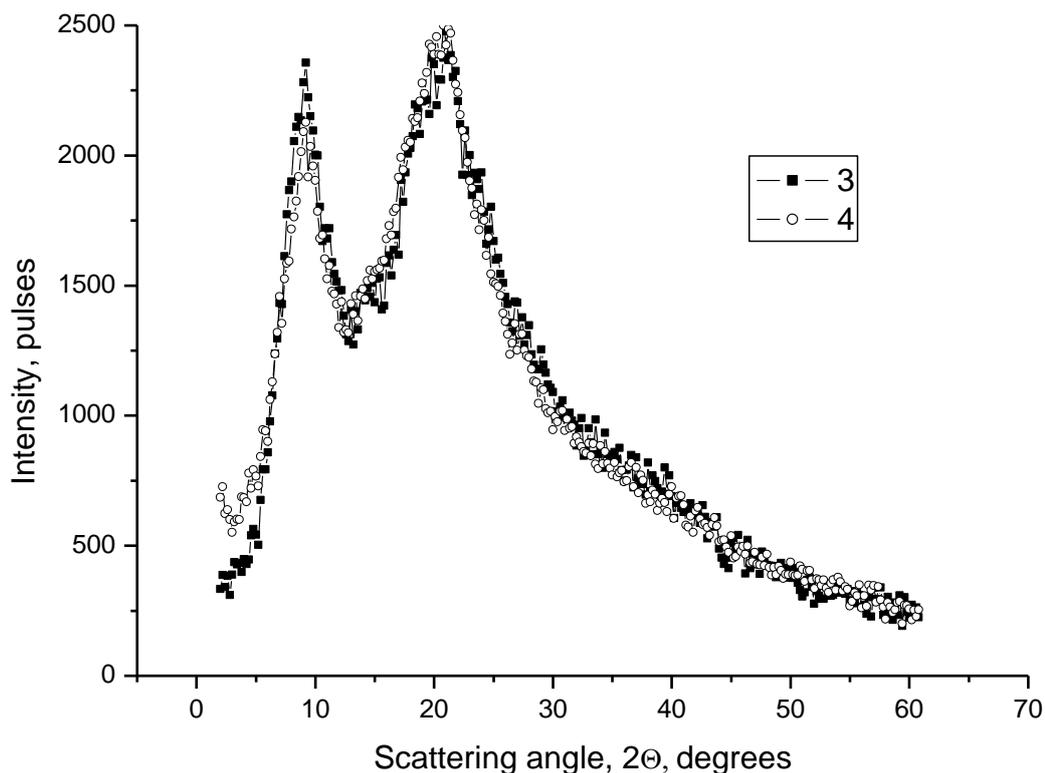


Рис. 4.11. Широкоугольная дифрактограмма рассеяния образцов полутонкой шерсти:

1 – необработанное волокно;

2 – волокно, модифицированное воздействием ЭРНОК.

На рис. 4.11 представлены дифракционные кривые широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей полутонкой шерсти. На них наблюдаются те же дифракционные максимумы, что и в случае грубого волокна, но различия в области минимальных углов рассеяния выражены в меньшей степени.

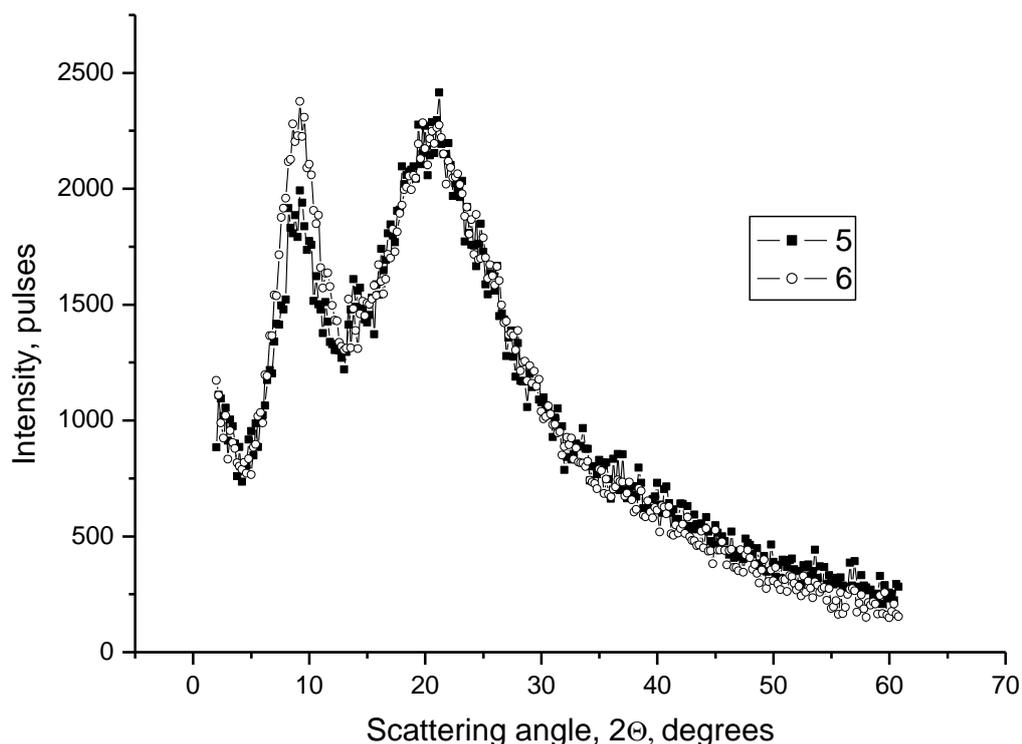


Рис. 4.12. Широкоугольная дифрактограмма рассеяния

образцов тонкой шерсти:

1 – необработанное волокно;

2 – волокно, модифицированное воздействием ЭРНОК.

Дифрактограммы образцов тонкой шерсти, представленные на рис. 4.12, свидетельствуют о практически полном отсутствии заметных различий углового хода интенсивности во всем исследуемом диапазоне углов рассеяния, что может являться отображением отсутствия заметных изменений, как ближней упорядоченности, так и пористости такого материала в результате обработки.

Совокупность приобретаемых шерстяным волокном измененных капиллярно-поровых свойств в процессе электроразрядной обработки улучшает его сорбционную восприимчивость и реакционную способность по отношению к красителям. Доказательством этого служат результаты крашения исследуемых образцов шерстяного волокна различными классами красителей,

представленные в табл. 4.4. Крашение проводили следующими красителями: кислотным красным 2С, остазином красным НЗR (активный) и основным темно-синим 2К. Эффективность процесса крашения оценивалась с помощью коэффициента отражения окрашенных образцов с пересчетом на функцию ГКМ.

Таблица 4.4

Сорбционная способность модифицированного шерстяного волокна по отношению к красителям

Способ обработки	Интенсивность окраски, R, %		
	Кислотный красный 2С	Остазин красный НЗR	Основной темно-синий 2К
Тонкое волокно			
Необработанная шерсть	5	5,5	5
После электроразрядной обработки	4,5	4,5	4,5
Полутонкое волокно			
Необработанная шерсть	4,5	3,5	4,5
После электроразрядной обработки	3,5	2,7	3,5
Грубое волокно			
Необработанная шерсть	4	3,5	4
После электроразрядной обработки	2	2	3

Результаты, представленные в табл. 4.4, подтверждают наше предположение о том, что электроразрядная обработка за счет изменения капиллярно-поровой структуры шерстяного волокна исследуемой тонины способствует повышению интенсивности окрасок всеми исследуемыми красителями.

Причем, более результативное воздействие ЭРНОК проявляется при крашении активным красителем, что, по нашему мнению, обусловлено увеличением количества аминогрупп и изменением аминокислотного состава с преимущественным содержанием аминокислот, способных взаимодействовать с активными красителями.

Также причиной повышения сорбции и диффузии красителей в волокно может являться разрушение эпикутикулы, которая является диффузионным барьером для молекул красителей из-за гидрофобного характера, вызванного большим количеством дисульфидных мостиков и связанным липидным материалом (изодипептидные связи (ϵ -(γ -глутамил)лизин)). Частичное повреждение чешуйчатого слоя позволяет молекулам красителей проникать и удерживаться не только на поверхности, но и в толщине волокна.

4.3. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на химические свойства шерстяного волокна

Реакционная способность шерстяного волокна определяется структурой кератина, то есть строением и организацией главных полипептидных цепей, природой боковых радикалов, наличием поперечных ковалентных и нековалентных связей, а также характером надмолекулярных образований и особенностями гистологического строения. Поскольку кератин не растворяется в растворителях, все химические реакции протекают в гетерогенных условиях. Аморфные области в волокне (матрица) более доступны для воздействия химических реагентов и значительно больше набухают в водных растворах, чем

упорядоченные (фибриллярные), а наличие неповрежденного чешуйчатого слоя является дополнительным препятствием для проникновения реагентов внутрь волокна [31, 35, 51, 52, 59, 60, 62].

Для оценки степени воздействия ЭРНОК на химические свойства шерстяного волокна в процессе его модификации было определено содержание amino- и карбоксигрупп. Результаты исследования представлены в табл. 4.5.

Таблица 4.5

**Влияние ЭРНОК на количество amino- и карбоксигрупп в шерстяном
волокне различной тонины**

Способ обработки	Содержание функциональных групп, г-экв/л	
	аминогрупп	карбоксигрупп
Тонкое волокно		
Необработанная шерсть	0,007	0,214
После электроразрядной обработки	0,011	0,215
Полутонкое волокно		
Необработанная шерсть	0,014	0,230
После электроразрядной обработки	0,021	0,226
Грубое волокно		
Необработанная шерсть	0,010	0,204
После электроразрядной обработки	0,019	0,203

Анализ данных, представленных в табл. 4.5, показывает, что количество аминокрупп увеличивается после электроразрядной обработки у шерстяных волокон независимо от тонины. Количество карбоксильных групп практически не изменяется.

Ранее полученные в подразделе 3.4 результаты (относительная разрывная нагрузка, растворимость в щелочи, кислоте и МГР) показали, что под действием ЭРНОК не происходит деполимеризация полипептидных цепей. По всей видимости, дополнительные аминокруппы возникают в активных аминокислотных остатках, расположенных вдоль полипептидных цепей.

ИК-анализ (рис. 4.4-4.7) образцов шерсти, подвергнутых электроразрядной обработке, показал, что под действием ЭРНОК происходит образование водородных связей в полипептидных цепях кератина, что способствует уплотнению его структуры и, как следствие, повышению прочности шерсти. Вместе с тем ТКК-анализ (табл. 3.4, табл. 3.5, рис. 3.7) и данные по сорбции йода, паров воды и бензола (табл. 4.3, рис. 4.4), а также результаты крашения (табл. 4.4), свидетельствуют об увеличении сорбционной способности шерсти после электроразрядной обработки.

Комплексный анализ полученных в ходе исследования результатов позволяет предположить, что под влиянием основных действующих факторов ЭРНОК происходит уплотнение микроструктуры, а на макроуровне наблюдается разуплотнение. Кроме того, электроразрядная обработка приводит к изменению химического строения кератина шерсти.

Далее в работе изучалось влияния ЭРНОК на степень повреждения шерстяного волокна, а также на изменение количества тирозина и цистина путем оценки окрашивания специфическими красителями. Известно, что крашение шерсти диазолом алым К является качественной оценкой степени повреждения чешуйчатого слоя и косвенной характеристикой содержания в волокне тирозина. Результаты окрашивания основным метиленовым голубым являются характеристикой степени повреждения коркового слоя волокна, то

есть его глубокой модификации, а также содержания цистина [31, 35, 52, 60, 62]. Крашение шерстяного волокна в процессе исследования осуществляли после экстрагирования жировосковых веществ и липидов диэтиловым эфиром. Результаты представлены в табл. 4.6 и на рис. 4.13.

Таблица 4.6

**Влияние ЭРНОК на интенсивность окраски шерстяного волокна
специфическими красителями**

Способ обработки	Интенсивность окраски, K/S	
	диазоль алый К	метиленовый голубой
Тонкое волокно		
Необработанная шерсть	1,945	4,694
После электроразрядной обработки	2,263	4,05
Полутонкое волокно		
Необработанная шерсть	4,481	9,63
После электроразрядной обработки	5,257	8,33
Грубое волокно		
Необработанная шерсть	4,540	12,53
После электроразрядной обработки	5,420	10,005

Анализ данных, представленных в табл. 4.6, показывает, что

электроразрядная обработка оказывает существенное влияние на реакционную способность шерстяного волокна за счет изменения химического строения кератина шерсти. Так, повышение интенсивности окраски диазолом алым К свидетельствует о повреждении чешуйчатого слоя, а снижение интенсивности окрашивания метиленовым голубым указывает на структурирование коркового слоя.

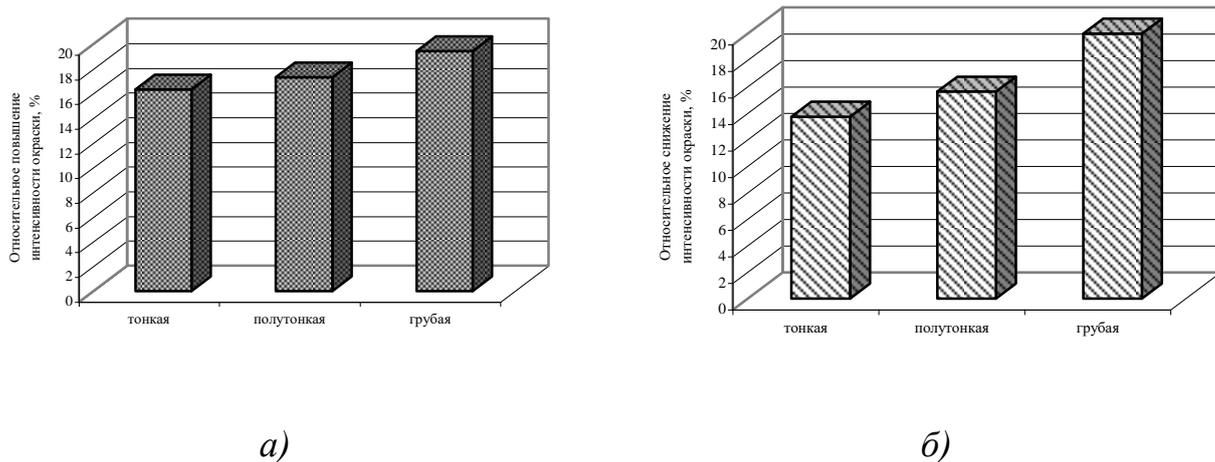


Рис. 4.13. Влияние ЭРНОК на относительное изменение интенсивности окрашивания шерстяного волокна специфическими красителями:

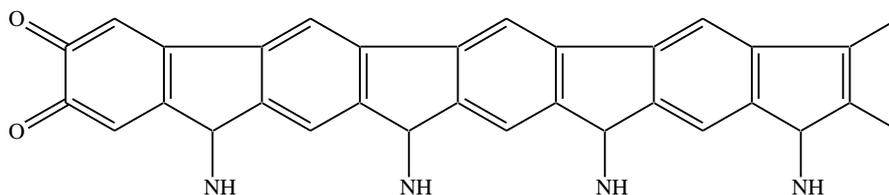
а) диазолом алым К;

б) метиленовым голубым.

Сопоставив полученные в ходе эксперимента данные о содержании тирозина в гистологических элементах шерстяного волокна с известными литературными данными [31, 35, 52], можно утверждать, что в результате модификации волокна путем электроразрядной обработки происходит нарушение поверхностного слоя, подобно хлорированию и пероксидной обработке. Особенно это заметно на образцах грубой шерсти.

Мы считаем, что электроразрядная обработка шерсти способствует модификации не только кутикулярных слоев, где содержание тирозина весьма незначительно (кутикула – 292 мкмоль/г, эпикутикула – 192 мкмоль/г), но и клеточных мембран, где содержание тирозина достигает 571 мкмоль/г [35, 51,

52, 62]. Нельзя также исключать возможность протекания реакций в паракортке, следствием которых может быть нарушение связей с тирозиновым меланином, строение которого приведено ниже:



Этот природный пигмент кератиновых волокон представляет собой тирозиновый меланин, а именно индол-5,6-хинон с высоким количеством конъюгированных связей. Опираясь на литературные данные [35, 51, 52, 62] о содержании тирозина в различных фракциях белков, можно утверждать, что образующиеся в воде под воздействием ЭРНОК свободные радикалы и пероксид водорода активно воздействуют на клеточно-мембранный комплекс (в эпикутикуле), где содержание тирозина максимально.

Полученные результаты крашения шерстяного волокна метиленовым голубым наглядно иллюстрируют специфику протеолиза кортекса (рис. 5.8). Сорбционная восприимчивость подвергнутого электроразрядной обработке шерстяного волокна по отношению к основному красителю невысокая. По всей видимости, этот эффект связан не только с легким окрашиванием более реакционно доступного ортокортка, имеющего больше дикарбоновых кислот, но и паракортка.

Известно, что ортокортка по сравнению с паракортком более реакционноспособный сегмент шерстяного волокна по отношению к основным красителям [35, 51, 60]. Меньшая реакционная способность паракортка обусловлена стабилизирующим действием цистина и повышенным содержанием диаминокислот [35, 51, 60]. Различие в реакционной способности связано не только с большим содержанием цистина, но и со способом вхождения цистина в систему полипептидных цепей, а также большей реакционной способностью ортокортка в связи с ее развитой общей поверхностью клеток.

В связи с вышеизложенным, была выдвинута следующая научная гипотеза, касающаяся воздействия ЭРНОК на химическое строение шерстяного волокна: электроразрядная обработка способствует образованию водородных связей в кератине шерсти, а также приводит к увеличению свободных аминогрупп за счет раскрытия циклов остатков гетероциклических аминокислот, а именно гистидина и триптофана.

Натуральная шерсть на 99% состоит из кератина – сложного полимерного белкового соединения. В дополнение к белковому материалу, составляющему основную массу волокон, в натуральную шерсть входят также некоторые жиры, стеролы и комплексные липоиды, которые составляют около 1% от общей массы шерсти. Большая часть этих компонентов может быть извлечена путем длительного экстрагирования спиртом и эфиром, и поэтому они обычно не рассматриваются как составные части шерсти. В волокнах шерсти содержатся также в небольших количествах неэкстрагируемые минеральные вещества [31, 35, 51, 52, 59, 60, 62].

Аминокислотный состав кератина шерсти изучен довольно основательно [31, 35, 62]. Установлено, что шерсть содержит 18 аминокислот. Самый большой процент в общем составе аминокислот приходится на аспаргиновую кислоту, цистин и аргинин, в небольшом количестве в шерсти содержатся такие аминокислоты, как лизин, гистидин и метионин.

Изменение количества отдельных аминокислот и, в первую очередь, цистина напрямую связано с физико-механическими характеристиками шерстяных волокон. Для подтверждения механизма воздействия ЭРНОК на химическое строение шерстяного волокна проведен аминокислотный анализ исходных и подвергнутых электроразрядной обработке образцов шерстяного волокна. Аминокислотный состав был определен по методу газо-жидкостной хроматографии с использованием микронабивных колонок [352], детально описанный в подразделе 2. Результаты исследования представлены в табл. 4.7-4.9 и на рис. 4.14-4.13.

Аминокислотный анализ образцов грубой шерсти

Аминокислота	Необработанная		После электроразрядной обработки	
	Содержание, г/100 г волокна	Содержание, %	Содержание, г/100 г волокна	Содержание, %
Лизин	3,191	3,21	3,243	3,23
Гистидин	0,818	0,82	0,723	0,73
Аргинин	9,039	9,08	9,408	9,18
Аспаргиновая кислота	6,086	6,11	6,171	6,22
Треонин	5,697	5,72	5,839	5,88
Серин	8,847	8,89	8,995	9,06
Глутаминовая кислота	17,593	17,67	17,405	17,54
Пролин	5,559	5,58	5,827	5,67
Глицин	4,576	4,60	4,675	4,71
Аланин	4,506	4,53	4,655	4,69
Цистин	9,566	9,61	8,832	9,4
Валин	3,876	3,89	3,854	3,88
Метионин	0,609	0,61	0,692	0,58
Изолейцин	2,807	2,82	2,734	2,35
Лейцин	8,236	8,27	8,189	8,25
Тирозин	4,921	4,94	4,494	5,08
Фенилаланин	3,614	3,63	3,520	3,55
Сумма	99,509	100	98,917	100

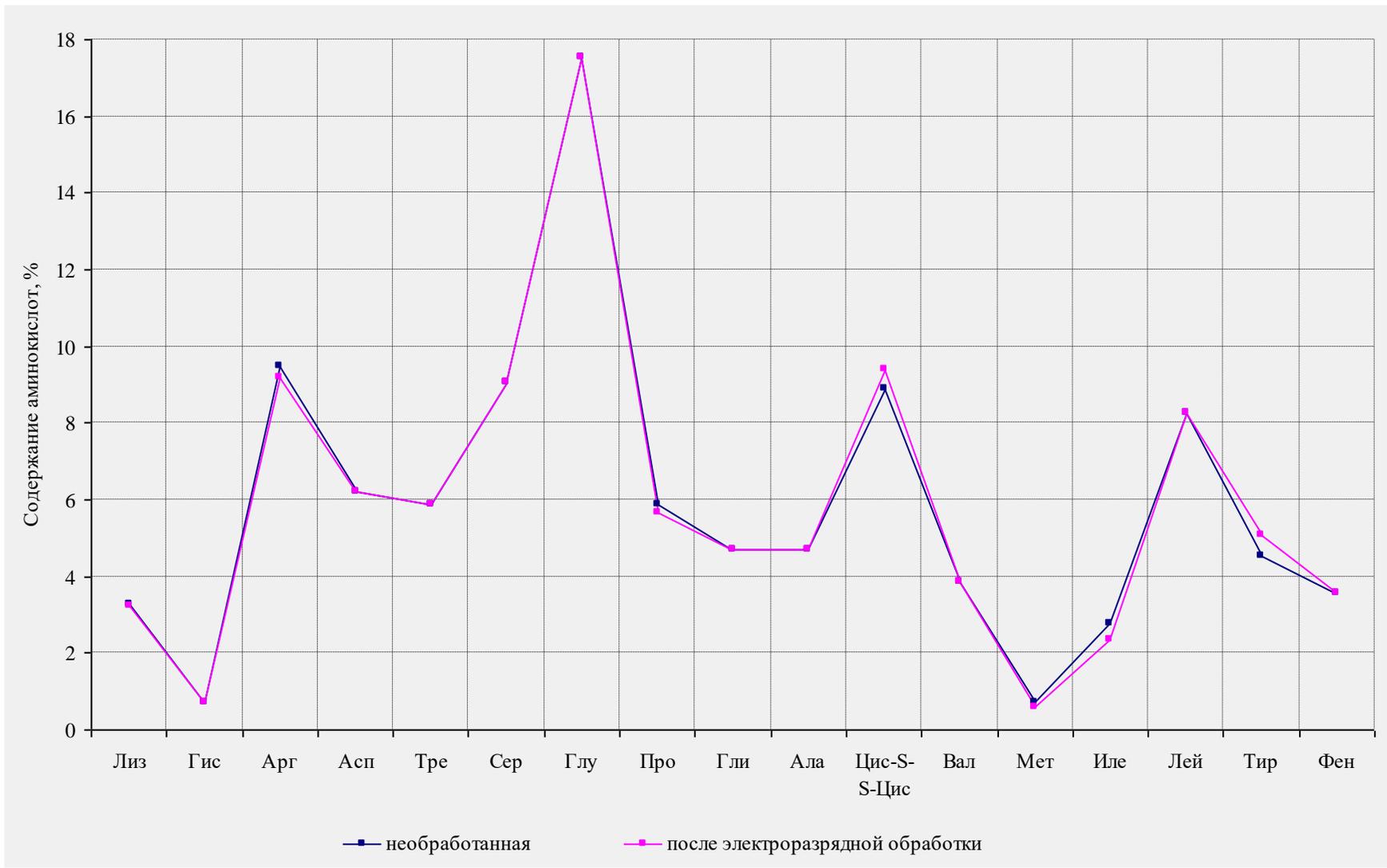


Рис. 4.14. Сравнительный анализ аминокислотного состава грубого шерстяного волокна

Аминокислотный анализ образцов полутонкой шерсти

Аминокислота	Необработанная		После электроразрядной обработки	
	Содержание, г/100 г волокна	Содержание, %	Содержание, г/100 г волокна	Содержание, %
Лизин	3,127	3,14	3,120	3,15
Гистидин	0,794	0,80	0,764	0,75
Аргинин	9,594	9,64	9,656	9,6
Аспаргиновая кислота	5,453	5,48	5,476	5,53
Треонин	5,855	5,88	5,886	5,94
Серин	8,135	8,18	7,949	8,12
Глутаминовая кислота	16,574	16,66	16,514	16,72
Пролин	6,090	6,12	6,089	6,15
Глицин	4,693	4,72	4,572	4,63
Аланин	4,631	4,65	4,507	4,59
Цистин	8,515	8,56	8,296	8,39
Валин	4,233	4,25	4,315	4,4
Метионин	0,714	0,72	0,738	0,7
Изолейцин	3,153	3,17	3,125	3,15
Лейцин	8,431	8,47	8,468	8,55
Тирозин	5,758	5,79	5,706	5,92
Фенилаланин	3,758	3,78	3,736	3,71
Сумма	99,436	100	99,07	100

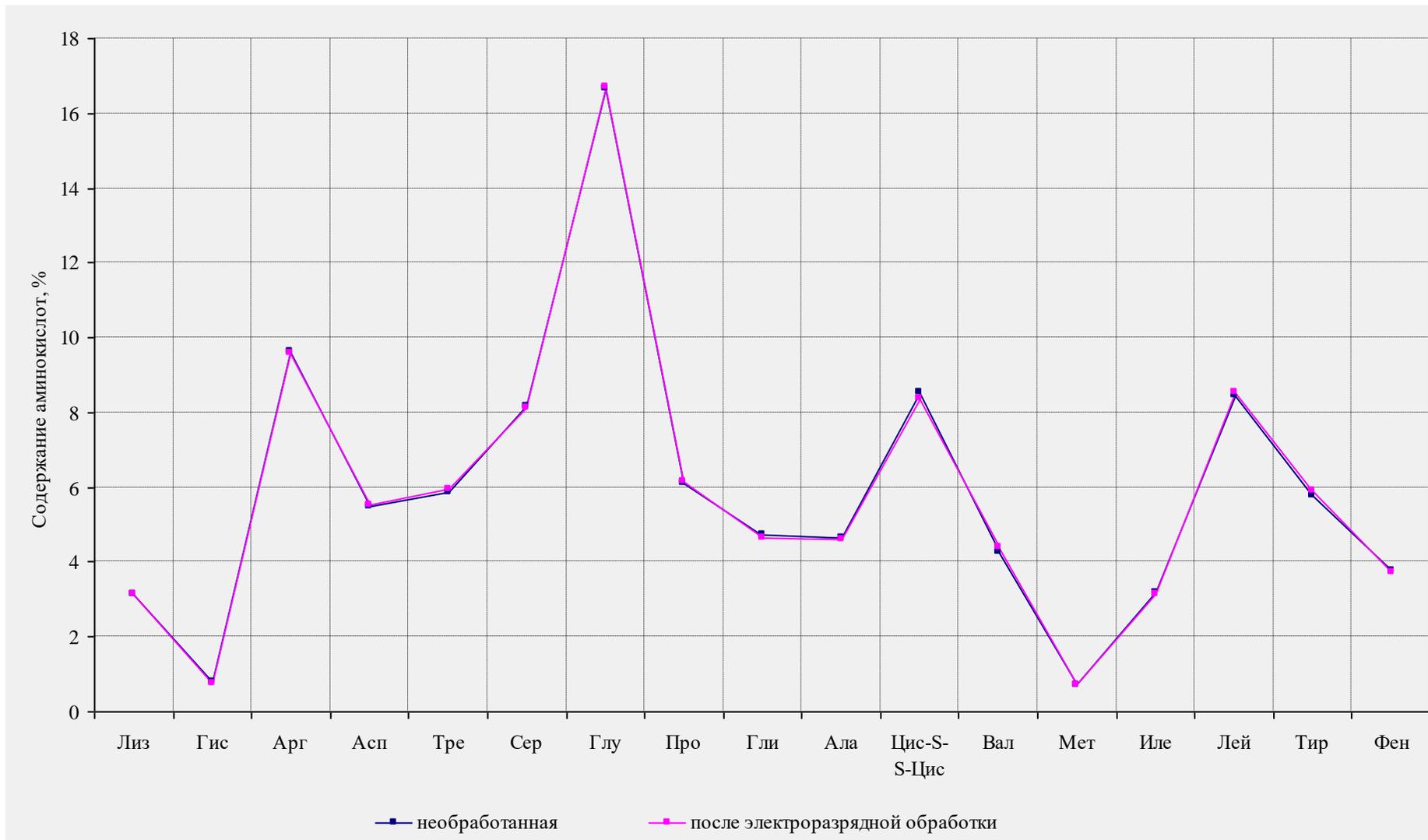


Рис. 4.15. Сравнительный анализ аминокислотного состава полутонкого шерстяного волокна

Аминокислотный анализ образцов тонкой шерсти

Аминокислота	Необработанная		После электроразрядной обработки	
	Содержание, г/100 г волокна	Содержание, %	Содержание, г/100 г волокна	Содержание, %
Лизин	3,067	3,08	3,056	3,08
Гистидин	0,880	0,88	0,794	0,85
Аргинин	9,125	9,18	8,930	9
Аспаргиновая кислота	5,676	5,71	5,791	5,87
Треонин	5,493	5,52	5,464	5,56
Серин	8,070	8,12	8,542	8,455
Глутаминовая кислота	16,434	16,53	16,363	16,49
Пролин	5,439	5,47	5,422	5,48
Глицин	5,249	5,28	5,151	5,19
Аланин	4,429	4,45	4,295	4,35
Цистин	9,639	9,69	9,492	9,57
Валин	3,750	3,77	3,725	3,76
Метионин	0,709	0,71	0,778	0,695
Изолейцин	2,844	2,86	2,767	2,8
Лейцин	8,160	8,21	8,169	8,23
Тирозин	6,588	6,63	6,518	6,76
Фенилаланин	3,884	3,91	3,813	3,85
Сумма	99,542	100	99,256	100

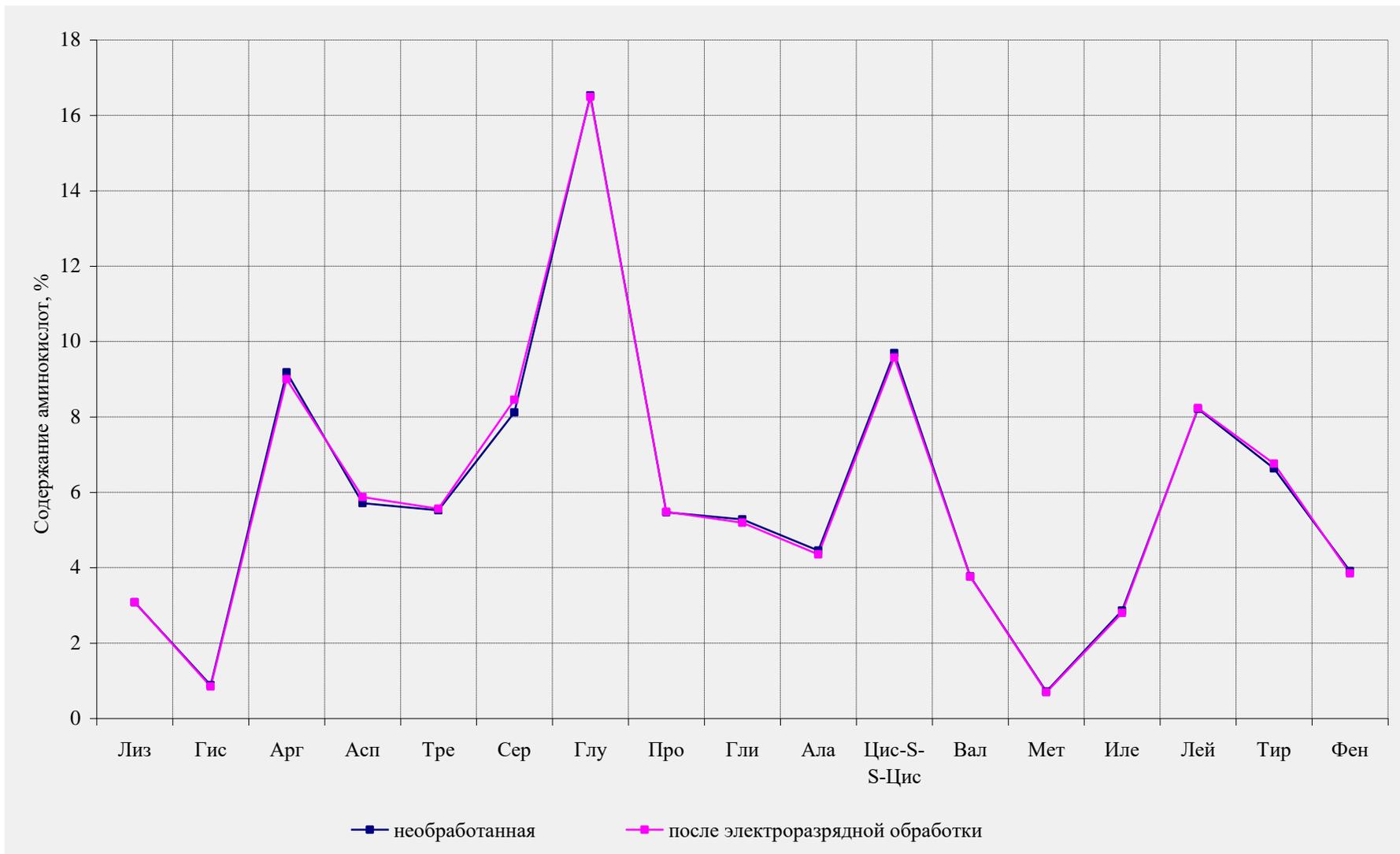


Рис. 4.16. Сравнительный анализ аминокислотного состава тонкого шерстяного волокна

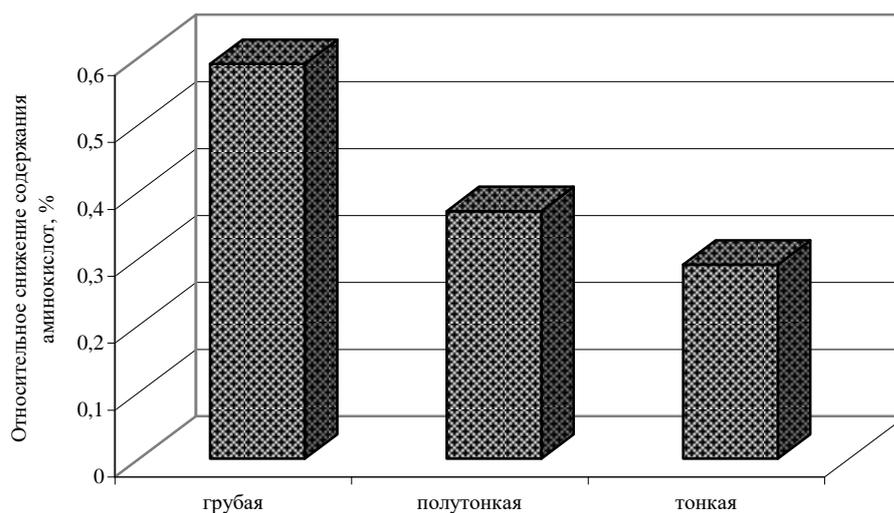


Рис. 4.17. Влияние электроразрядной обработки на относительное снижение общего количества аминокислот

Сравнительный анализ аминокислотного состава модифицированных и исходных образцов шерстяного волокна различной тонины (рис. 4.17) свидетельствует о том, что во всех случаях электроразрядная обработка приводит к незначительному уменьшению общего количества аминокислот. Нами установлено, что для грубого волокна эта величина уменьшается с 99,509 г/100 г волокна до 98,917 г/100 г волокна, для полутонкой – с 99,436 г/100 г волокна до 99,070 г/100 г волокна, для тонкой – 99,542 г/100 г волокна до 99,256 г/100 г волокна (на 0,59%, 0,37% и 0,29% соответственно).

Из полученных данных (табл. 4.7-4.9 и рис. 4.14-4.16) следует, что такие аминокислоты, как цистин, глютаминовая кислота, серин, аргинин, лейцин в шерсти, которая была подвергнута электроразрядной обработке, представлены максимальным количеством.

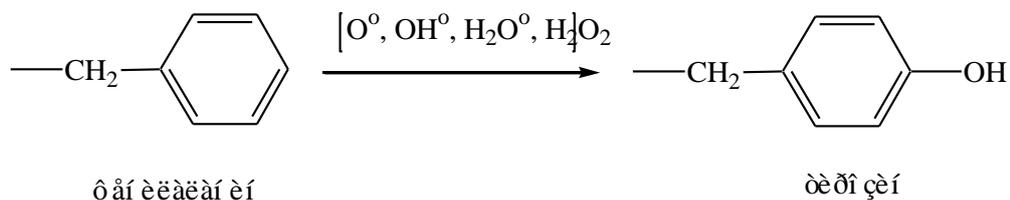
Аминокислотный состав шерсти различной тонины изменяется по-разному. Однако можно выделить основные закономерности изменения количества аминокислот, которые соблюдаются на исследуемых видах шерстяных волокон.

Как известно, определяющее значение в шерстяном волокне занимает

аминокислота цистин, которая содержит в своем составе основную массу серы. С наличием серы в шерсти связаны ее механические и технологические показатели: прочность на разрыв, разрывное удлинение, упруго-эластические свойства, прядильная способность и валкоспособность.

Нами установлено, что воздействию электроразрядной обработки подвергается только кутикула шерстяного волокна, где цистин присутствует в основном в форме цистеиновой кислоты. Поэтому содержание цистина в модифицированной шерсти снижается незначительно независимо от ее тонины. По нашему мнению цистин превращается в связанный лантионин, о чем свидетельствует повышение разрывной нагрузки модифицированной шерсти (табл. 3.1).

В шерстяном волокне содержится еще одна серосодержащая аминокислота – метионин. Результаты, представленные в табл. 4.7-4.9, свидетельствуют о том, что количество метионина в исходных и модифицированных образцах шерстяного волокна приблизительно одинаковое. Количество фенилаланина, по всей видимости, уменьшается за счет увеличения тирозина. Мы предполагаем, что пероксид водорода при действии на кератин шерсти, в первую очередь, окисляет серосодержащие аминокислотные остатки – цистин и метионин. Образующиеся в ходе электроразрядной обработки радикалы OH° затрагивают остатки фенилаланина, гистидина и триптофана.



Количество гетероциклических аминокислот гистидина и триптофана снижается вследствие раскрытия циклов под влиянием свободных радикалов и пероксида водорода, которые образуются в воде под воздействием ЭРНОК, по следующему механизму:

Априорно красители снижают прочностные свойства шерстяного волокна. Однако, вполне вероятно, что рост дикарбоновых и основных аминокислот способствует увеличению прочностных характеристик шерсти за счет перераспределения ролей между аминокислотами в части химического восприятия красителей, которое возлагается в основном на серосодержащие аминокислоты, отвечающие за прочностные показатели волокна. Все это, вместе взятое, в меньшей степени обеспечивает участие серосодержащих аминокислот, образующих прочную дисульфидную связь, в процессе крашения. Следовательно, аминокислотный состав шерсти, модифицированной с применением ЭРНОК, можно считать наиболее оптимальным и благоприятным с технологической точки зрения.

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 4

1. Изучено влияние ЭРНОК в процессе модификации на физико-механические и химические свойства, надмолекулярную и капиллярно-поровую структуру тонкого, полутонкого и грубого шерстяного волокна.

2. Экспериментально доказано, что ЭРНОК оказывает воздействие на физико-механические, структурные, надмолекулярные, сорбционные и химические свойства шерстяных волокон различной тонины, однако в различной степени. Наибольшее влияние ЭРНОК оказывает на грубую шерсть.

3. Чешуйчатый слой волокна шерсти частично разрушается под действием ударной волны электрического разряда, а также под влиянием образующихся в воде пероксида водорода и свободных радикалов. В результате этого уменьшается среднее значение тонины шерстяного волокна, уменьшается степень сваливания. При этом электроразрядная обработка влечет за собой также химические и структурные превращения, о чем свидетельствуют увеличение степени извитости и повышение относительной разрывной нагрузки.

4. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в результате воздействия ЭРНОК на шерстяное волокно основные изменения связаны с межмолекулярными структурными изменениями водородно-связанных NH-групп. В обработанных образцах шерстяного волокна меняется количество свободных и связанных NH-групп в пользу связанных, что говорит об упорядоченности структуры молекул белка, и наиболее явно наблюдается в грубой шерсти.

5. Рентгеноструктурным анализом доказано, что ЭРНОК способствует образованию в структуре волокна наноразмерных пустот, которые по плотности отличаются от исходной шерсти. Наиболее заметное влияние ЭРНОК оказывает на грубое шерстяное волокно. Адсорбционный анализ показал, что под воздействием действующих факторов ЭРНОК у тонкой и полутонкой шерсти увеличивается количество макропор, у грубой – количество микропор.

6. Совокупность приобретаемых шерстяным волокном структурных, надмолекулярных и сорбционных свойств в процессе электроразрядной обработки улучшает его сорбционную восприимчивость и реакционную способность по отношению к красителям, о чем свидетельствует повышение интенсивности окрасок всеми исследуемыми красителями на шерстяном волокне исследуемой тонины.

7. В результате изучения химических свойств шерстяного волокна различной тонины обоснована научная теория воздействия ЭРНОК на шерсть в процессе ее модификации. Аминокислотный анализ показал, что действие ЭРНОК на шерсть приводит к изменениям как в кутикуле, так и во внутренней структуре волокна. Так, модификация кутикулы лежит в основе изменения поверхностных свойств шерсти, увеличения смачиваемости водой и водными растворами, капиллярности и увеличения проницаемости кутикулы для диффузии красителей, а химическое изменение внутренней структуры волокна приводит к увеличению его прочности и повышению извитости.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Анализ мирового рынка шерсти: 2005-2014: (отчет BusinesStat) [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<http://megaresearch.ru/files/file/4808.pdf>.
2. Wool production set to fall further in 2009/10. Режим доступа:
http://www.fibre2fashion.com/news/companynews/capewools/newsdetails.aspx?news_id=75809.
3. Держкомстат України. Режим доступа:
<http://www.ukrstat.gov.ua>.
4. Australian wool production. Режим доступа:
http://www.wool.com/Media-Centre_Australian-Wool-Production.htm.
5. Global Merino Production. Режим доступа:
<http://newmerino.com.au>
6. Barrett K. World Wool Production. Режим доступа:
<http://ezinearticles.com/?World-Wool-Production&id=1036957>.
7. Global wool supply. February 2012. Режим доступа:
<http://www.michelldirectwool.com.au/public/wool-whispers.aspx>.
8. Wilcox C. Global wool market trends and prospects: intelligence for wealthier and wiser decisions. Address to the Agribusiness Sheep Updates 2005. – p. 12.
9. Situation, outlook and opportunities for the supply and demand of apparel wool // Report Prepared for the Cooperative Research Centre for Sheep Industry Innovation. ASI Wool Council Policy Forum. – September 2009. – p. 16.
10. Чистяков Н.Д. Разработка и совершенствование технических средств и технологических приемов производства продукции овцеводства в современных условиях / Н.Д. Чистяков, В.В. Абонеев. – Ставрополь: Ставропольский НИИ животноводства и кормопроизводства, 2010. – 277 с.
11. Петрова Т.А. Методика оценки инвестиционной привлекательности

отрасли овцеводства // Экономика, труд, управление в сельском хозяйстве. – 2011. – № 2. – С. 26-28.

12. Ерохин А.И. Овцеводство / А.И. Ерохин, С.А. Ерохин. – М.: Издательство МГУП, 2004. – 480 с.

13. Абонеев В.В., Скорых Л.Н., Абонеев Д.В. Приемы и методы повышения конкурентоспособности товарного овцеводства: Монография. – Ставрополь, 2011. – 337 с.

14. Амерханов Х.А. Трудиться предстоит много и настойчиво: (о современном состоянии и проблемах дальнейшего развития овцеводства) // Овцы, козы, шерстяное дело. – 2010. – № 1. – С. 1-7.

15. Данкверт А.Г. Современное овцеводство в России. – М.: Репроцентр, 2011. – С.148-165.

16. Ульянов А.Н. Актуальные проблемы современного овцеводства России / А.Н. Ульянов, А.Я. Куликова, О.Г. Григорьева // Овцы, козы, шерстяное дело. – 2011. – № 3. – С. 54-60.

17. Джалилов Т. Мировой рынок шерсти ждет подорожания // Общественно-информационный еженедельник „Зеркало-XXI“. – 2011. Режим доступа:

http://www.zerkalo21.uz/ekonomika/mirovoy_rinok_shersti_jdet_podorojaniya.mgr.

18. Wilcox C. The Situation and Outlook for the Global Wool Market // ASI Wool Council Policy Forum – 22nd January 2010. – P. 22.

19. Wilcox C. Global Wool Market: Stock-take and Prospects // ASI Wool Council Policy Forum. – 21st January 2011. – P. 24.

20. Real men wear wool. Режим доступа:

<http://www.sheep101.info/wool.html>.

21. Кащеев О. Пустили на тряпки. Какие меры необходимы для стабилизации и инновационного развития российской легкой промышленности // „Российская Бизнес-газета“ - Промышленное обозрение. – 2011. – №822 (40). Режим доступа:

<http://www.rg.ru/2011/11/08/textile.html>.

22. Wool economic focus. Режим доступа:

<http://wool.landmark.com.au/wool-economic-focus>.

23. Разумеев К.Э. Состояние и тенденции мирового овцеводства, рынка шерсти и продукции ее переработки / К.Э. Разумеев, В.К. Разумеев // Овцы, козы, шерстяное дело. – 2006. – № 4. – С. 1-13.

24. Разумеев К.Э. Тенденции мирового рынка шерсти и продукции из нее / К.Э. Разумеев, В.К. Разумеев, Т.М. Филиппова // Овцы, козы, шерстяное дело. – 2009. – № 1. – С. 45-54.

25. Вівчарство України / [за ред. В.П. Бурката]. – К.: Аграрна наука, 2006. – 616 с.

26. Динамика производства шерсти. Режим доступа:

<http://liberal.in.ua/statistika/selskoe-chozyaystvo-tsifri-i-fakii.html>.

27. Довідка про стан та розвиток вівчарства в Україні. Режим доступа:

<http://aviku.org.ua/inform.php?id=2>.

28. Кучеренко Т. Ринок вовни. Режим доступа:

<http://www.propozitsiya.com/?page=149&itemid=2217&number=71>.

29. Разумеев К.Э. Уникальные свойства шерсти // Текстильная промышленность. – 2002. – №11. – С.8-10.

30. Липенков Я.Я. Общая технология шерсти. – М.: Легкая индустрия, 1972. – 392 с.

31. Новорадовская Т.С. Химия и химическая технология шерсти / Т.С. Новорадовская, С.Ф. Садова. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 200 с.

32. Леднева И.А. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения шерсти / И.А. Леднева, Б.В. Каменский: [под ред. Б.Н. Мельникова]. – М.: Легпромбытиздат, 1988. – 136 с.

33. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Учебник для ВУЗов в 3 т. – М., 2001. – Т. 1. – 540 с.

34. Садов Ф.И. Химическая технология волокнистых материалов /

Ф.И. Садов, М.В. Корчагин, А.И. Матецкий. – М.: Легкая индустрия, 1986. – 784 с.

35. Александер П. Физика и химия шерсти / П. Александер, Р.Ф. Хадсон: [пер. с англ. К.К. Лупандина, В.М. Бутовича; под ред. А.И. Матецкого, Х.Л. Зайдеса]. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по легкой промышленности, 1958. – 392 с.

36. Шиканова И.А. Технология отделки шерстяных тканей. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 352 с.

37. Херл Д.В.С. Структура волокон / Д.В.С. Херл, Р.Х. Петерс: [пер. с англ. Н.В. Михайлова]. – М.: Химия, 1969. – 400 с.

38. Rigby V.J. The structure of the wool fibre // Wool technology and sheep breeding. – 1960. – Vol. 7. – P. 47-51.

39. Wood E. Tangling with wool series: 2. What is wool made of? // Wool technology and sheep breeding. – 1999. – Vol. 47. – P. 218-311.

40. Lewis D.M. The structure of the wool // Wool dyeing, Society of Dyers and Colourists. – Bradford, 1992. – P. 5-45.

41. Fogel I. Oxidationshaarfärbstoffe als alternative Farbstoffe für das Färben von Wolle: Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften / Fogel Ingo. – Aachen, 2003. – 105 s.

42. Thäringen C. Untersuchungen zur Modifizierung der Zellmembranlipide von Wolle durch industrielle Ausrüstungsprozesse: Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften / Thäringen Claudia. – Aachen, 2002. – 139 s.

43. Бузов Б.А. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности / Б.А. Бузов, Н.Д. Алыменкова. – М.: Издательский центр „Академия“, 2004. – 448 с.

44. Гусев В.Е. Сырье для шерстяных и нетканых изделий и первичная обработка шерсти. – М.: Легкая индустрия, 1977. – 408 с.

45. Мендельсон Д.А. Новые данные в химии белков волоса. – М.: Легкая

индустрия, 1964. – 48 с.

46. Dobb M.G. Morphology of the cuticle layer in wool fibers and other animal hairs / M.G. Dobb, F.R. Johnston, J.A. Nott, L. Oster, J. Sikorsky, W.S. Simpson // *Journal Textile Institute Transactions*. – 1961. – №4, v. 52. – P. 153-170.

47. Kulkarni V.G. Studies on some wool components: skin flakes, cuticle and cell membrane material / V.G. Kulkarni, H. Baumann // *Textile Research Journal*. – 1980. – № 1, v.50. – P. 6-9

48. Fraser R.D.B. The structure of the wool fiber / R.D.B. Fraser, F.G. Lennox // *Textile Journal of Australia*. – 1962. – №1, v. 37. – P. 120-123.

49. Bradbury J.Y. The theory of shrink-proofing of wool. Part IV. Electron and light microscopy of polyglycine on the fibers / J.Y. Bradbury, G.E. Rogers // *Textile Research Journal*. – 1963. – № 6, v. 33. – P. 452-458.

50. Proclamation 4th International Wool Textile Resource Conference. Berkeley, California. 1970 // *Journal of Applied Polymer Symposium*. – 1971. – № 18.

51. Asquith R.S. Chemistry of natural protein fibers. – New York, London: Plenum Press, 1977. – 417 p.

52. Makinson K.R. Shrinkproofing of wool. – New York: Marcel Dekker Inc., 1979. – 379 p.

53. Powell B.C. Formation and Structure of Human Hair / B.C. Powell, G.E. Rogers – Basel: Birkhäuser, 1997. – 159 p.

54. Bradbury J.H. Advances in Protein Chemistry. – New York: Academic Press, 1973. – 111 p.

55. Negri A.A. Transmission Electron Microscope Study of Covalently Bound Fatty Acids in the Cell Membranes of Wool Fibers / A.A. Negri, D.A. Rankin, W.G. Nelson, D.E. Rivett // *Textile Research Journal*. – 1996. – P. 491-495.

56. Leeder J.D. The Cell Membrane Complex and its Influence on the Properties of Wool Fibre // *Wool science review*. – 1986. – 63. – P. 3.

57. Nakamura Y. Electron transfer function of keratine gel by using the keratine-immobilized membrane / Y. Nakamura, K. Kosaka, M. Tada, K. Hirota, S. Kunugi // *Proteins and Fibres: Structure and Properties. 7th International Wool Textile Research Conference. August, 1985, Vol 1: Proc.* – Tokyo, 1985. – P. 181.

58. Nakamura Y. Some Morphological and Histological Aspects on Wool Cuticle / Y. Nakamura, T. Kanoh, T. Kondo, H. Inagaki // *5th International Wool Textile Research Conference. September, 1975, vol. 1: Proc.* – Aachen, 1976. – P. 22.

59. Lewin M. *Handbook of fiber chemistry* / M. Lewin, E.M. Pears. – New York: Marsell Dekker, 1998. – 1024 p.

60. Harris M. *Handbook of Textile Fibres.* – Washington, DC: Harris Research Laboratories, 1954. – 356 p.

61. Рогачёв Н.В. Некоторые вопросы первичной обработки шерсти. – М.: Лёгкая индустрия, 1980. – 183 с.

62. Asquith R.S. *Chemistry of natural protein fibers.* – New York: Plenum Press, 1977. – 417 p.

63. Торчинский Ю.М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. – М.: Наука, 1971. – 225 с.

64. *Химические реакции полимеров: [под ред. Е. Феттеса]* – М.: Мир, 1967. – Т. 1. – 500 с.

65. Кричевский Г.Е. Теория и практика подготовки текстильных материалов / Г.Е. Кричевский, В.А. Никитков. – М: Легпромиздат, 1989. – 208 с.

66. Jovic D. Influence of a chlorination treatment on wool dyeing // D. Jovic, P. Jovancic, R. Trajkovic, G. Seles // *Textile Research Journal.* – 1993. – №63 (11). – P. 619-626.

67. Thorsen W.J. Shrinkproofing wool with ozone-enriched water // *Textile Research Journal.* – 1979. – №49. – P. 595-600.

68. Wakida T. Ozone-Gas Treatment of Wool and Silk Fabrics / T. Wakida, M. Lee, J. H. Jeon, T. Tokuyama, H. Kuriyama, S. Ishida // *Journal of Applied*

Polymer Science. – 2006. – V. 100. – P. 1344–1348.

69. Ning F. G. Effects of Ozone Treatment on Wool Scales and Mechanical Properties // F. G. Ning, J. Wang, W. D. Yu // Applied Mechanics and Materials. Volume Mechanical Engineering and Materials. – 2012. – V. 152-154. – P. 852-855.

70. Bradley R.H. UV ozone modification of wool fiber surfaces / R.H. Bradley, I.L. Clackson, D.E. Sykes // Applied Surface Science. – 1993. – V. 72. – P. 143–147.

71. Wan1 A. Effect of wool fiber modified by ecologically acceptable ozone-assisted treatment on the pilling of knit fabrics / A. Wan1, W. Yu // Textile Research Journal. – 2012. – V. 82, №1. – P. 27-36.

72. Taki F. Surface treatments of wool by potassium hydroxide in dehydrated butanol // Sen'i Gakkaishi. – 1996. – № 9. – P. 500-503.

73. Leeder J.D. Modification of the surface properties of wool by treatment with anhydrous alkali / J.D. Leeder, J.A. Rippon, D.E. Rivett // Proceedings of the 7th International Wool Textile Research Conference. Tokyo. – 1985. – P. 312-320.

74. Смирнова С.В. Влияние предварительной обработки шерсти тиокарбамидом на процесс крашения хромовыми красителями. / С.В. Смирнова, И.А. Леднева // Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 1987. – № 4. – С. 69-71.

75. Кричевский Г.Е. Прошлое, настоящее и будущее биотехнологий в отделке текстильных материалов и смежных отраслях // Текстильная химия. – 1998. – № 2. – С. 41-57.

76. Бидалах Р. Аспекты предварительной обработки суровой шерсти с пониженным расходом вспомогательных веществ при обеспечении высокого качества / Р. Бидлах, М. Чернах, Л. Александрина, Д. Булаку, Д. Оанча // XVII Международный конгресс текстильных химиков и колористов социалистических стран „Интерколор-89“. Сборник тезисов. – М.: 1989. – С. 260-270.

77. Sekar N. Biotechnology in textile treatment: modernizations // Colourage.

– 1999. – №46. – P. 7-6.

78. Das T. Enzyme treatment of wool and specialty hair fibers / T. Das, G.N Ramaswamy // *Textile Research Journal*. – 2006. – №76 (2). – P. 126-133.

79. Duran N. Enzyme applications in the textile industry / N. Duran, M. Duran // *Review of Progress in Coloration and Related Topics*. – 2000. – №30 (1). – P. 41-44.

80. Hossain K.M.G. Enzyme-mediated coupling of a bi-functional phenolic compound onto wool to enhance its physical, mechanical and functional properties / K.M.G. Hossain, M.D. Gonzalez, A.R. Juan, T. Tzanov // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2010. – №46 (3-4). – P. 326-330.

81. Jovanci P. Shrinkage properties of peroxide-enzyme-biopolymer treated wool / P. Jovanci, D. Joci, R. Molina, M.R. Julia, P. Erra // *Textile Research Journal*. – 2001. – №71 (11). – P. 948-953.

82. Nolte H. Effects of proteolytic and lipolytic enzymes on untreated and shrink-resist-treated wool / H. Nolte, D.P. Bishop, H. Hocker // *Journal of the Textile Institute*. – 1996. – №87 (1). – P. 212-226.

83. Parvinzadeh M. Effect of proteolytic enzyme on dyeing of wool with madder // *Enzyme and Microbial Technology*. – 2007. – № 40(7). – P. 1719-1722.

84. Meettinen-Oinonnen A. Modification of wool properties with protases // 10th International Wool Textile Research Conference. 2000. Proc. – Aachen, 2000. – P. 22.

85. Mangovska B. Enzyme treatments of wool // International seminar „Textile science for XXI century“, Portugal, 1999. – P. 34.

86. Riva A. The role of an enzyme in reducing wool shrinkage / A. Riva, J. Cegarra, R. Prieto // *Journal Society Dyers and Colourist*. – 1993. – №5-6. – P. 210-213.

87. Schumacher K. Extremozymes for improving wool properties / K. Schumacher, E. Heine, H. Hocker // *Journal of Biotechnology*. – 2001. – №89 (2-3). – P. 281-288.

88. Saidan Y. The process of scouring wool with enzymes // *Textile Research Journal*. – 1995. – №4. – P. 242-243.
89. Breier R. Enzymatic anti-felting finishing of wool // „*Textile science for XXI century*“, Portugal, 1999. – P. 20.
90. Machavova D. Enzyme treatment of wool before printing / D. Machavova, M. Prazil // *International seminar „Textile science for XXI century*“. Portugal, 1999. – P. 39.
91. Mossotti R. Anti-felting properties of wool treated with subtilisin enzymes / R. Mossotti, R. Innocenti, C. Tonin // *International seminar „Textile science for XXI century*“. Portugal, 1999. – P. 37.
92. Jovancus P. An enzyme assisted wool shrink-resist process / P. Jovancus, P. Jovic, R. Molina, M.R. Julia, P. Erra // *Preceding of the 10-th International Wool Textile Research Conference, DWI, Aachen*. – Germany, 2000. – P. 32.
93. Mandovska B. The effect of enzyme treatments of wool yarns and their products / Mandovska B., Prendzova M. // *Preceding of the 10th International Wool Textile Research Conference, DWI, Aachen. Germany, 2000*. – P. 56.
94. Михайлова С.В. Изучение тополитической активности ферментов в процессе промывки грубого шерстяного волокна / С.В. Михайлова, А.А. Чешкова, С.Ю. Шибашова // *Технология текстильной промышленности*. – 2001. – №3. – С. 52-54.
95. Маталина В.И. Исследование крашиваемости шерсти, обработанной ферментами, кислотными металлокомплексными красителями / В.И. Маталина, А.А. Крюшатов, Н.Н. Баева // *Межвузовская научно-техническая конференция „Современные проблемы текстильной и легкой промышленности-2004*“. 2004, Ч.2: Сборник тезисов. – М., 2004. – С. 101.
96. Шкурихин И.М. Интенсификация процесса крашения шерсти кислотными красителями с применением протеолитических ферментов / И.М. Шкурихин, В.В. Сафонов, Н.Е. Чалая // *Сборник научных трудов, выполненных по итогам конкурса грантов молодых исследователей*

Московского государственного технологического университета имени А.Н. Косыгина. – М.: 2002. – С. 31-36.

97. Riva A. Effect of enzymatic treatments of wool fabrics regarding dyeing absorption, colour and colourfastness / A. Riva, R. Algaba, I. Preto // International seminar „Textile science for XXI century”. Portugal, 1999. – P. 20.

98. Breier R. Lanazym a new enzymatic antifelt and antipilling finishing for wool // Preceding of the 10-th International Wool Textile Research Conference, DWI, Aachen. – Germany, 2000. – P. 97.

99. Новорадовский А.Г. Применение ферментов концерна „Клариант“ в отделке текстильных материалов // Текстильная химия. – 1998. – №2. – С. 73-84.

100. Bereza M. Enzymatic biotechnology for improving the quality of wool and wool fabrics / M. Bereza, N. Sedelnic // Preceding of the 10-th International Wool Textile Research Conference, DWI, Aachen. Germany, 2000. – P. 43.

101. Gupta S. Enzyme applications in chemical processing of textiles // 19-th IFATCC Congress, Paris, 2002. – P. 309.

102. Николов А. Энзимы фирмы „Ново-Нордиск“ для текстильной промышленности // Текстильная химия. – 1998. – №2. – С. 65-67.

103. Yoon N.S. Mechanical and dyeing properties of wool and cotton fabrics treated with low temperature plasma and enzymes / N.S. Yoon, Y.J. Lim, M. Tahara, T. Takagishi // Textile Research Journal. – 1996. – №66 (5). – P. 329-336.

104. Mandovska B. Dyeing properties of enzymatic treated wool // International seminar „Textile science for XXI century“, Portugal, 1999. – P. 29.

105. Soyka-Ledakowicz Y. Enviromentally friendly bleaching of linen fabrics pretreated with cellulases from *Aspergillus niger* IBT-90 / Y. Soyka-Ledakowicz, Y. Lewartowska // Textile Research Institute. Poland, Technical University of Lodz. – 2002. – №41. – S. 199-212.

106. Pyae R. Biosynthesis of enzymes by *Aspergillus niger* IBT-90 and evaluation of their application in textile technologies. / R. Pyae, J. Sojka-Ledakowicz,

H. Bratkowska // *Fibres Textiles Eastern Europe*. – 2003. – №11 (4). – P. 58-61.

107. Сафонов В.В. Интенсификация химико-текстильных процессов отделочного производства. – М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, 2006. – 405 с.

108. Kan C.W. Plasma technology in wool / C.W. Kan, C.W.M. Yuen // *Textile Progress*. – 2007. – № 39 (3). – P. 121-187.

109. Demir A. Atmospheric plasma advantages for mohair fibers in textile applications // *Fibers and Polymers*. – 2010. – №11 (4). – P. 580-585.

110. Hocker H. Plasma treatment of textile fibers // *Pure and Applied Chemistry*. – 2002. – №74 (3). – P. 423-427.

111. Ceria A. Atmospheric continuous cold plasma treatment: Thermal and hydrodynamical diagnostics of a plasma jet pilot unit / A. Ceria, G. Rovero, S. Sicardi, F. Ferrero // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. – 2010. – №49 (1). – P. 65-69.

112. Prat R. Polymer deposition using atmospheric pressure plasma glow (APG) discharge / R. Prat, Y.J. Koh, Y. Babukutty, M. Kogoma, S. Okazaki, M. Kodama // *Polymer*. – 2000. – №41. – P. 7355-7360.

113. Rakowski W. Plasma treatment of wool today. Part 1 – Fibre properties, spinning and shrinkproofing // *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. – 1997. – №113. – P. 250-255.

114. Rathinamoorthy R. Plasma technology for textile surface enhancement / R. Rathinamoorthy, M. Sumothi, S. Jagadesh // *Textile Asia*. – 2009. – №40 (11). – P. 21-23.

115. Sugiyama K. Generation of non-equilibrium plasma at atmospheric pressure and application for chemical process / K. Sugiyama, K. Kiyokawa, H. Matsuoka, A. Itou, K. Hasegawa, K. Tsutsumi // *Thin Solid Films*. – 1998. – №316 (1-2). – P. 117-122.

116. Кармайк М. Изменение строения шерстяных волокон при плазменной обработке / М. Кармайк, М. Чекою // *Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности*. – 1999. – № 1. – С. 13-15.

117. Thomas H. Plasmabehandlung von Wolle für umweltfreundlichere Veredlungs verfahren / H. Thomas, J. Henling, W. Rahowski, H. Höcker // *Almamater aquens.* –1992. – №29. – S. 199-210.

118. Садова С.Ф. Физико-химические свойства шерсти, обработанной низкотемпературной плазмой / С.Ф Садова, Н.Н. Баева, Л.Я. Коновалова, Г.С. Негодяева, Т.А. Белоусова // *Текстильная промышленность.* – 1991. – №2. – С. 46-47.

119. Ryu J. Effect of corona discharge on the surface of wool and its application to printing / J. Ryu, T. Wakida, T. Takagishi // *Textile Research Journal.* – 1991. – №61 (10). – P. 595-601.

120. Александрова Т.М. Плазмохимическая обработка шерстяных материалов / Т.М. Александрова, М.Н. Серебренникова, Т.Н. Кудрявцева // *Текстильная промышленность.* – 1991. – №3. – С. 45-47.

121. Садова С.Ф. Перспективы обработки тканей низкотемпературной плазмой / С.Ф. Садова, С.М. Журавлева // *Директор.* – 2000. – № 8. – С. 10-11.

122. Садова С.Ф. Влияние состояния поверхности шерсти на процесс крашения и изменения кутикулы в результате крашения. / С.Ф. Садова, В.А. Королев, М.И. Сангаджиева, А.В. Манов // *Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности.* – 1994. – №5. – С. 46-50

123. Афанасьев В.К. Обработка шерстяных материалов в низкотемпературной плазме / В.К. Афанасьев, Т.М. Александрова, Т.Н. Кудрявцева, М.Н. Серебренникова, Б.Л. Горберг // *Текстильная промышленность.* – 1992. – №5. – С. 26-27.

124. Садова С.Ф. Влияние модификации поверхности шерсти на поверхностные свойства и процесс крашения шерстяных материалов, обработанных в плазме тлеющего разряда / С.Ф. Садова, В.А. Волков, А.С. Гордеев, А.Н. Жиронкин // *Известия ВУЗов. Технология легкой промышленности.* – 1991. – №5. – С. 37-41.

125. Kan C.W. Low temperature plasma on wool substrates: The effect of the

nature of the gas / C.W. Kan, K. Chan, W.M. Yuen // *Textile Research Journal*. – 1999. – №6. – P. 407-416.

126. Баева Н.Н. Влияние обработки НТП на процесс крашения шерстяных материалов / Н.Н. Баева, С.Ф. Садова, Т.С. Жолнерович, Т.А. Токарева // *Текстильная промышленность*. – 1989. – №3. – С. 59-61.

127. Садова С.Ф. Изменение в кутикуле кератинового волокна под действием низкотемпературной плазмы / С.Ф. Садова, Т.А. Телегина, А.С. Кечекьян // *Известия ВУЗов. Серия биологическая*. – 1992. – №1. – С. 142-147.

128. Naebe M. Effects of plasma treatment of wool on the uptake of sulfonated dyes with different hydrophobic properties / M. Naebe, P.G. Cookson, J. Rippon, R.P. Brady, X. Wang, N. Brack, G. van Riessen // *Textile Research Journal*. – 2010. – №80 (4). – P. 312-324.

129. Садова С.Ф. Природа изменения физико-химических свойств шерсти, обработанной плазмой тлеющего разряда / С.Ф. Садова, Н.Н. Баева, В.А. Шарпатый // *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология*. – 1992. – №2. – С. 101-103.

130. Соловьева И.А. Исследование процесса крашения шерсти, обработанной низкотемпературной плазмой, кислотными красителями / И.А. Соловьева, Н.В. Осина, С.Ф. Садова // *Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности*. – 1999. – №6. – С. 58-61.

131. Kutlu B. Surface modification of textiles by glow discharge technique: Part II: Low frequency plasma treatment of wool fabrics with acrylic acid / B. Kutlu, A. Aksit, M. Mutlu // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – №116 (3). – P. 1545-1551.

132. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. – Л.: Машиностроение, 1986. – 253 с.

133. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии. – М.: Химия, 1990. – 208 с.

134. Малюшевская А.П. Разработка основ ресурсосберегающей технологии глубокой переработки льноволокна с использованием электроразрядной нелинейной объемной кавитации: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.03 / Малюшевская Антонина Павловна. – Херсон, 2005. – 189 с.

135. Краснянская О.Н. Разработка ресурсосберегающей технологии котонирования льняных волокон: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.03 / Краснянская Ольга Николаевна. – Херсон, 2004. – 132 с.

136. Ермолаева А.В. Разработка технологии очистки шерстяного волокна с применением электроразрядной нелинейной объемной кавитации: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.03 / Ермолаева Алена Васильевна. – Херсон, 2009. – 152 с.

137. Шерсть овечья невытая тонкая классированная. Технические требования. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение: ГОСТ 7763-71. – М.: Издательство стандартов, 1971. – 11 с.

138. Шерсть тонкая сортированная мытая. Технические условия: ГОСТ 26383-84. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 16 с.

139. Шерсть полутонкая и полугрубая однородная мытая сортированная. Технические условия ГОСТ 6614-84. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 15 с.

140. Шерсть полугрубая и грубая неоднородная мытая сортированная. Технические условия: ГОСТ 26588-85. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 19 с.

141. Садов Ф.И. Лабораторный практикум по курсу химическая технология волокнистых материалов / Ф.И. Садов, Н.М. Соколова, Е.О. Вильдт, К.Г. Калинина, М.В. Корчагин, А.И. Матецкий, И.А. Шиканова: [под ред. Ф.И. Садова]. – М.: Гизлегпром, 1963. – 428 с.

142. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М.: 1994. – 400 с.

143. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых

- материалов: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 352 с.
144. Хархаров А.А. Подготовка и крашение текстильных материалов / А.А. Хархаров, И.А. Предтеченская. – Ленинград: ЛГУ, 1988. – 133 с.
145. Чешкова А.В. Ферментативная модификация природных волокнообразующих полимеров на различных стадиях подготовки текстильных материалов: дисс. ... д-ра техн. наук: 05.19.02 / Чешкова Анна Владимировна / – Иваново, 2005. – 643 с.
146. Бяльский А.Л. Красители для текстильной промышленности. Колористический справочник / А.Л. Бяльский, В.В. Карпов. – М.: Химия, 1971. – 312 с.
147. Шмелев С.В. Лабораторный практикум по технологии отделки тканей. – М.: Легкая индустрия, 1966. – 336 с.
148. Щеглова Т.Л. Применение красителей / Т.Л. Щеглова, Б.Н. Мельников, Г.И. Виноградова. – М.: Химия, 2006. – 373 с.
149. Лабораторный практикум по применению красителей: [под ред. Б.Н. Мельникова]. – Иваново, 2002. – 108 с.
150. Мельников Б.Н. Текстильное колорирование / Б.Н. Мельников, О.В. Козлова, В.Г. Ермилов. – Иваново, 2008. – 211 с.
151. Куликова М.А. Колорирование текстильных материалов / М.А. Куликова, Н.В. Журавлева, М.В. Коновалова, С.В. Золотарева, Г.П. Шестернина. – М.: РИО МГТУ, 2000. – 203 с.
152. Шерсть натуральная сортированная. Правила приемки и методы отбора проб: ГОСТ 20576-88. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 6 с.
153. Шерсть натуральная. Методы определения тонины: ГОСТ 17514-93. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 18 с.
154. Шерсть натуральная сортированная. Метод определения длины: ГОСТ 21244-75. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 6 с.
155. Вовна натуральна. Метод визначення вологості: ДСТУ ГОСТ 18080-

2002. – 2002. – 14 с.

156. Шерсть. Методы определения разрывной нагрузки: ГОСТ 20269-93. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 11 с.

157. Шерсть натуральная мытая. Методы определения массовой доли жира: ГОСТ 21008-93. – М.: Издательство стандартов, 1993. – 16 с.

158. Шерсть натуральная сортированная. Методы определения содержания подстриги, перхоти и растительных примесей: ГОСТ 20270-84. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 6 с.

159. Материалы текстильные. Метод определения белизны: ГОСТ 18054-72 (ISO 105-J02:1987). – М.: Издательство стандартов, 1982. – 13 с.

160. Волокно и жгут химические. Методы определения извитости: ГОСТ 13411-90. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 8 с.

161. Лувишис Л.А. Технический контроль в первичной обработке и прядении шерсти / Л.А. Лувишис, Е.И. Биренбаум. – М.: Легкая индустрия, 1969. – 376 с.

162. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к стиркам: ГОСТ 9733.4-83. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 4 с.

163. Материалы текстильные. Методы испытаний устойчивости окрасок к „поту”: ГОСТ 9733.6-83. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 4 с.

164. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к органическим растворителям: ГОСТ 9733.13-83. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 3 с.

165. Материалы текстильные. Метод испытания устойчивости окраски к трению: ГОСТ 9733.27-83. – М.: Издательство стандартов, 1983. – 6 с.

166. Крешков А.П. Курс аналитической химии. Количественный анализ / А.П. Крешков, А.А. Ярославцев. – М.: Химия, 1982. – 312 с.

167. Методы исследования в текстильной химии: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М.: 1993. – 401 с.

168. Гоулдстейна Дж. Практическая растровая электронная микроскопия / Дж. Гоулдстейна, Х. Яковича: [пер. с англ. В.И. Петрова]. – М.: Мир, 1978. – 656 с.
169. Лукьянович В.М. Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях. – М.: АН СССР, 1960. – 274 с.
170. Параска О.А. Сучасні методи дослідження поверхні текстильних матеріалів // Легка промисловість. – 2010. – №3. – С. 25-26.
171. Луцык Р.В. Тепломассообмен при обработке текстильных материалов / Р.В. Луцык, Э.С. Малкин, И.И. Абаржи. – К.: Наукова думка, 1993. – 344 с.
172. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М.: Иностранная литература, 1963. – 590 с.
173. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1974. – 444 с.
174. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
175. Чиргидзе Ю. Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. – М.: Наука, 1965. – 136 с.
176. Браун Д. Спектроскопия органических веществ / Д. Браун, А. Флорид, М. Сейнсбери. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
177. Збинден Р. ИК-спектроскопия высокополимеров. – М.: Мир, 1966. – 355 с.
178. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2004. – 442 с.
179. Гребенников С.Ф. Сорбционные свойства химических волокон и полимеров / С.Ф. Гребенников, А.Т. Кынин // Журнал прикладной химии – 1982. – Т. 55, №10. – С. 2299-2303.
180. Гребенников С.Ф. Гистерезисные явления при сорбции паров полимерами / С.Ф. Гребенников, О.Д. Гребенникова, А.Т. Кынин // Журнал

прикладной химии. – 1984. – Т. 57, №11. – С. 2114-2116.

181. Кынин А.Т. Изменение гигроскопических свойств в систематических (гомологических) рядах волокнообразующих полимеров / А.Т. Кынин, С.Ф. Гребенников, К.Е. Перепелкин // Химические волокна – 2000 – №6. – С. 31-34.

182. Grebennikov S.F. Water Vapor Sorption Mechanism and Hygroscopicity of Textile Materials / S.F. Grebennikov, A.T. Kynin // Fibre Chemistry. – 2003. – Vol. 35. – P. 360-365.

183. Кынин А.Т. Влияние энергии межмолекулярных взаимодействий на свойства полимеров / А.Т. Кынин, С.Ф. Гребенников, Л.Г. Смирнова // Материалы докладов VIII Всероссийской конференции „Структура и динамика молекулярных систем“. Яльчик. – 25-30 июня 2001. – С. 34.

184. Гребенников С.Ф. Сорбционные процессы в наноструктурах аморфно-кристаллических полимеров // С.Ф. Гребенников, Ю.С. Чулкова, Е.И. Зайцева // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т.45, №2. – С. 191-194.

185. Липатов Ю.С. Рентгенографические методы изучения полимерных систем / Ю.С. Липатов, В.В. Шилов, Ю.П. Гомза, Н.Е. Кругляк. – К.: Наукова думка, 1982. – 296 с

186. Беленький Л.И. Технологические расчеты в химической технологии волокнистых материалов / Беленький Л.И., Росинская Ц.Я., Мельников Б.Н.: [под ред. Л.И. Беленького]. – М.: Высшая школа, 1985. – 240 с.

187. Черонис Н.Д. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа / Н.Д. Черонис, Т.С. Ма. – М.: Химия, 1973. – 573 с.

188. Новые методы анализа аминокислот, пептидов белков: [под ред. Ю.А. Овчинникова]. – М.: Мир, 1974. – 462 с.

189. Экспериментальные методы исследования белков и нуклеиновых кислот. – М.: МГУ, 1985. – 182 с.

190. Якубке Х.-Д. Аминокислоты. Пептиды. Белки / Х.-Д. Якубке, Х. Ешкайт. – М.: Мир, 1985. – 457 с.
191. Донсон Р. Справочник биохимика / Р. Донсон, Д. Элиот, К. Джонс. – М.: Мир, 1991. – 544 с.
192. Хеншен А. Высокоэффективная жидкостная хроматография в биохимии / А. Хеншен, К.-П. Хупе, Ф. Лотшпайх, В. Вельтер: [под ред. И.В. Березина]. – М.: Мир, 1988. – 688 с.
193. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
194. Блатнер П. Использование Microsoft Office Excel 2003. / Пер. с англ. Д. Бойс, С. Фаллер. – СПб.: Вильямс, 2005. – 864 с.
195. Виноградов Ю.С. Математическая статистика и ее применение в текстильной и легкой промышленности: Монография. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 370 с.
196. Рузинов Л.П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии / Л.П. Рузинов, Р.И. Слободчикова. – М.: Химия, 1980. – 280 с.
197. Пехташева Е.Л. Влияние микроорганизмов на изменение структуры волокон шерсти / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Н.К. Викулова, Н.М. Сеницин // Международная научно-техническая конференция „Прогресс-2000“. – Ивановская государственная текстильная академия. – 25-29 мая 2000. – С. 172.
198. Новорадовский А. Применение ферментов концерна „Кларидант“ в отделке текстильных материалов // Текстильная химия. – 1998. – №2. – С. 73-84.
199. Чешкова А.В. Теория и практика ферментативного облагораживания волокнистых и текстильных материалов / А.В. Чешкова, В.И. Лебедева, Б.Н. Мельников // Текстильная химия. – 1998. – №2. – С. 57-65.
200. Николаев А. Энзимы фирмы „Ново Нордиск“ для текстильной промышленности // Текстильная химия. – 1998. – №2(14). – С. 65-67.
201. Разработка научных основ и промышленного освоения новых

технологий, направленных на повышение конкурентоспособности продукции шерстяной и смешанных отраслей текстильной и легкой промышленности: [под ред. К.Э. Разумеева] – М.: Оргсервис, 2006. – 236 с.

202. Беляев Н.Н. Модификация шерстяных и химических волокон обработкой низкотемпературной плазмой / Н.Н. Беляев, Е.А. Рассказова // Экспресс-информация ЦНИИТЭИЛегпром. Текстильная промышленность. – 1983. – №53. – С. 27.

203. Абдуллин И.Ш. Влияние потока низкотемпературной плазмы на свойства текстильных материалов / И.Ш. Абдуллин, В.В. Хамматова. – Казань: Издательство Казанского университета, 2004. – 428 с.

204. Краснянська О.М. Моделювання процесу отримання пряді з льноволокна, коронованого фізико-механічним способом / О.М. Краснянська, Н.М. Защепкіна // Вісник Технологічного університету Поділля. – 2001. – №3, ч. 1. – С. 194-196.

205. Малюшевская А.П. Оценка физико-механических свойств льноволокна, котонизированного электрическими разрядами / А.П. Малюшевская, О.Н. Краснянская // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2002. – №6. – С. 28-29.

206. Краснянская О.Н. Влияние гидродинамических возмущений, при обработке коротковолокнистого льна на параметры конечного продукта / О.Н. Краснянская, В.Н. Тиманов // Тезисы докладов. IV Международная Научная школа-семинар „Импульсные процессы в механике сплошных сред“. – Николаев: Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины. – 22-26 сентября 2002. – С. 117-119.

207. Краснянская О.Н. Технологический процесс получения и переработки котонина физико-механического способа обработки // Тезисы докладов. Всеукраинская научно-техническая конференция „Проблемы легкой и текстильной промышленности“. – Херсон: Херсонский государственный технический университет. – 15-17 сентября 2001. – С. 293.

208. Пат. 38562. UA, МПК (2006), D01C 3/00. Спосіб очищення овечої вовни / Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников (Україна). – №u200809732; заявл. 25.07.2008; опубл. 12.01.2009, бюл. №1 – 4 с.

209. Ермолаева А.В. Интенсификация первичной обработки шерсти на основе метода электроразрядной нелинейной объемной кавитации / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибеква // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2006. – №3(26). – С. 50-53.

210. Ермолаева А.В. Обоснование выбора двухстадийной технологии обработки шерсти на основе метода электроразрядной нелинейной объемной кавитации и оптимизация ее параметров / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибеква, С.А. Мясников // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – №1. – С. 111-114.

211. Сарибеква Ю.Г. Влияние процесса первичной подготовки шерсти на сорбцию кислотного красителя при крашении волокна в светлые тона / Ю.Г. Сарибеква // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2008. – №4/6. – С. 8-11.

212. Сарибеква Ю.Г. Влияние электрогидравлического эффекта на поверхность волокна в процессе первичной подготовки шерсти / Ю.Г. Сарибеква, А.В. Ермолаева // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – №6. – С. 160-162.

213. Сарібєкова Ю.Г. Дослідження порової структури вовни, підготовленої за допомогою методу електророзрядної нелінійної об'ємної кавітації / Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников, Б.М. Злотенко, О.А. Матвієнко // Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. – 2008. – №6(44). – С. 63-66.

214. Сарибеква Ю.Г. Применение электроразрядной нелинейной объемной кавитации в процессе очистки шерстяного волокна / Ю.Г. Сарибеква // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2009. – №4/9(40). – С.43-46.

215. Сарибекова Ю.Г. Влияние модификации поверхности шерсти электроразрядной нелинейной объемной кавитации на процесс крашения кислотными красителями / Ю.Г. Сарибекова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2010. – №1(16). – С. 47-50.

216. Сарібекова Ю.Г. Підвищення конкурентоспроможності вітчизняної вовняної сировини за рахунок розробки інноваційної технології її очищення / Ю.Г. Сарібекова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников // Товарознавчий вісник. – 2012. – №5. – С. 57-62.

217. Сарібекова Ю.Г. Застосування імпульсних явищ для створення принципово нового способу первинної обробки вовни / Ю.Г. Сарібекова, С.О. Сейкенсан // Тези доповідей. VI Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених та студентів „Наукові розробки молоді на сучасному етапі“. Київський національний університет технологій та дизайну. – 19-20 квітня 2003. – Т.1. – С. 283.

218. Єрмолаєва А.В. Дослідження процесу очищення вовни методом електророзрядної нелінійної об'ємної кавітації / А.В. Єрмолаєва, Ю.Г. Сарібекова // Тези доповідей. IV Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених та студентів „Наукові розробки молоді на сучасному етапі“. Київський національний університет технологій та дизайну. – 17-18 квітня 2007. – Том 1. – С. 205.

219. Єрмолаєва А.В. Розробка ефективного способу очищення вовняного волокна від природних домішок / А.В. Єрмолаєва, Ю.Г. Сарібекова, С.А. Мясников // Тези доповідей. VII Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених та студентів „Наукові розробки молоді на сучасному етапі“. Київський національний університет технологій та дизайну. – 15-16 квітня 2008. – Том 1. – С. 241.

220. Ермолаева А.В. Обоснование выбора двухстадийной технологии обработки шерсти на основе метода электроразрядной нелинейной объемной

кавитации и оптимизация ее параметров / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова, С.А. Мясников // Тезисы докладов. Международная научно-практическая конференция „Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины“. Херсонский национальный технический университет. – 20-23 мая 2008. – С. 162-163.

221. Ермолаева А.В. Интенсификация первичной обработки шерсти с применением электроразрядной нелинейной объемной кавитации / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова // Сборник научных трудов „Научные разработки ХНТУ“. Херсонский национальный технический университет. – 2008. – С. 36.

222. Сарибекова Ю.Г. Застосування електроразрядного ефекту для очищення і біління шерстяного волокна / Ю.Г. Сарибекова, А.В. Ермолаева, О.Я. Семешко // Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції „Наукові дослідження – теорія та експеримент 2009“. Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка. – 23-25 листопада 2009. – С. 90-92.

223. Сарибекова Ю.Г. Влияние электроразрядной обработки на капиллярно-поровую структуру шерстяных волокон / Ю.Г. Сарибекова, А.В. Ермолаева, С.А. Мясников // Тезисы докладов международной научно-практической конференции „Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины“. Херсонский национальный технический университет. – 6-8 октября 2009. – С. 84-85.

224. Семешко О.Я. Вплив електророзрядної обробки на поверхню волокна в процесі первинної підготовки / О.Я. Семешко, А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова // Тези доповідей. VIII Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених та студентів [„Наукові розробки молоді на сучасному етапі“. Київський національний університет технології та дизайну. – 23-24 квітня 2009. – Том 1. – С. 221-222.

225. Семешко О.Я. Применение электроразрядной нелинейной объемной

кавитации при очистке шерстяного волокна / О.Я. Семешко, А.В. Ермолаева Ю.Г. Сарибекова // Тезисы докладов. Международная научно-техническая конференция, посвященная 90-летию Московского текстильного университета имени А.Н. Косыгина. – Москва. – 2009. – С. 190-191.

226. Ермолаева А.В. Прогнозирование качества мытой шерсти с использованием математического планирования эксперимента / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова, О.Я. Семешко // Материалы II международной научно-практической Интернет-конференции „Актуальные вопросы современного товароведения“. Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. – 2013. – С. 83-85.

227. Ермолаєва А.В. Підвищення якості вітчизняної вовняної сировини в процесі первинної обробки / А.В. Ермолаєва, Ю.Г. Сарібекова, С.А. Мясников // Материалы II международной научно-практической Интернет-конференции „Актуальные вопросы современного товароведения“. Донецкий национальный университет экономики и торговли имени Михаила Туган-Барановского. – 2013. – С. 85-87.

228. Бендер М. Биоорганическая химия ферментативного катализа / М. Бендер, Р. Бергерон, М. Комяма: [по ред. И.В. Березина]. – М.: Мир, 1987. – 352 с.

229. Липенков Я.Я. Прядение шерсти. В 2 ч. – М.: Легкая индустрия, 1979. – Ч. 1. – 400 с.

230. Липенков Я.Я. Прядение шерсти. В 2 ч. – М.: Легкая индустрия, 1979. – Ч. 1. – 200 с.

231. Афанасьев В.К. Справочник по шерстопрядению / В.К. Афанасьев, Г.О. Лежебрух, И.Г. Рашкован: [под ред. В.К. Афанасьева]. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1993. – 488 с.

232. Freney M. R. A Chemical Treatment of Wool which Increases its Rate of Felting / M. R. Freney, P. Harris // Nature. – 1946. – №157. – P. 664-673.

233. Mercer E. H. Frictional Properties of Wool Fibres // Nature. – 1945. –

№155. – P. 573-574.

234. Bohm L. Mechanism of Felting of Wool Fibres // Nature. – 1945. – №155. – P. 547-548.

235. Menkart J. Scaliness of Wool Fibres / J. Menkart, J. B. Speakman // Nature. – 1945. – №156. – P. 143-143.

236. Menkart J. Felting of Animal Fibres / J. Menkart, J. B. Speakman // Nature. – 1947. – №159. – P. 640-640.

237. Barr T. The production of unshrinkability by cross-linkage formation in wool. I. Woolen fabrics / T. Barr, J. B. Speakman // Journal of the Society of Dyers and Colourists. – 1944. – №60. – P. 335-340.

238. Thomson H.M.S. Frictional Properties of Wool / H.M.S. Thomson, J.B. Speakman // Nature. – 1946. – №157. – P. 804-812.

239. Frishman D. Measurement of Friction Between Single Fibers: II. Frictional Properties of Wool Fibers Measured by the Fiber-Twist Method / D. Frishman, A. L. Smith, M. Harris // Textile Research Journal. – 1948. – №18. – P. 287-301.

240. Беляев Н.Н. Методы обработки текстильных материалов за рубежом / Н.Н. Беляев, В.Л. Молоков, Л.Н. Смолова. – М.: Легкая промышленность, 1974. – 265 с.

241. Садова С.Ф. О некоторых свойствах шерсти, обработанной в условиях низкотемпературной плазмы / С.Ф. Садова, Л. Лапчик, О. Пайграт // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1983. – №5. – С. 53-56.

242. Садова С.Ф. Действие низкотемпературной плазмы на поверхность шерсти / С.Ф. Садова, Л. Лапчик, О. Пайграт, В. Калоускова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1983. – №6. – С. 64-68.

243. Садова С.Ф. Обработка шерстяного волокна в тлеющем разряде / С.Ф. Садова, А.Н. Косыгина, Н.Н. Баева, Н.Н. Андреева // Текстильная промышленность. – 1991. – №3. – С. 47-48.

244. Садова С.Ф. Влияние различных физических воздействий на поверхность шерстяного волокна / С.Ф. Садова, В.Н. Василец // Известия вузов.

Технология текстильной промышленности. – 1992. – №1. – С. 57-60.

245. Садова С.Ф. Воздействие низкотемпературной плазмы на кутикулу шерстяного волокна / С.Ф. Садова // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 1991. – №2. – С. 65-68.

246. Садова С.Ф. Влияние модификации поверхности шерсти на электроповерхностные свойства и процесс крашения шерстяных материалов, обработанных в плазме тлеющего разряда / С.Ф. Садова, В.А. Волков, А.С. Гордеев, А.Н. Жиронкин // Известия вузов. Технология легкой промышленности. – 1991. – №5. – С. 37-41.

247. Giehl A. Färben im Ultraschallfeld sowie aus überkritischem Kohlendioxid als alternativen Färbemedium: Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften / Giehl Andreas. – Aachen, 2003. – 117 s.

248. Тараканов М.К. Влияние состояния поверхности шерстяного волокна на его сорбционные свойства // М.К. Тараканов, И.М. Молоков // Текстильная промышленность, 1983. – №2. – С.69-71.

249. Луцик Р.В. Тепломассообменные процессы в текстильных материалах / Р.В. Луцик, Э.С. Малкин. – К.: Наукова думка, 1991. – 258 с.

250. Лыков А.В. Теория сушки. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.

251. Казанский М.Ф. Исследование кинетики тепло- и массообмена капиллярно-пористых материалов в процессе сушки: дис. ... докт. техн. наук: 05.19.03 / Казанский Михаил Федорович. – Минск, 1969. – 318 с.

252. Федорова А.Ф. Химическая чистка и крашение одежды / А.Ф. Федорова, М.А. Трощенко. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 252 с.

253. Lees K. The solubility of Wool in Urea-Bisulphite Solutions and its use as a measure of fiber modification. / K.Lees, F. Elsworth. – Proceedings International Wool Textile Research Conference. Australia. – 1995. – P. 363.

254. Lees K. The Solubility of Wool in urea-bisulphite solutions and its use as a measure of fibre modifications. Part II. / K. Lees, R.V. Peryman, F.F. Elsworth // Journal of the Textile Institute Transactions. – 1960. – V. 51. – P. 717-725.

255. Satlow G. // *Melliand Textilberichte*. – 1959. – №12. – S. 1426-1431.
256. Satlow G. // *Z. ges. Textilind.* – 1958. – №6. – S. 206-209.
257. Satlow G., Zahn H. // *Textil-Praxis*. – 1957. – №12. – P. 419.
258. Satlow G. // *Z. ges. Textilind.* – 1957. – № 6. – P. 59-63.
259. Zahn H., Fritze E.R., Pfannmuller H., Satlow G. *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*. – Geneva. – 1958. – №29. – P. 233-238.
260. Satlow G. // *Melliand Textilber.* – 1960. – V. 41. – P. 1525-1536.
261. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волоконобразующих полимеров / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.
262. Бородина В.Л. Экспресс-метод количественного определения аминокислот с помощью газожидкостной хроматографии / В.Л. Бородина, А.И. Крылов, В.А. Рогозкин // *Лаб. дело*. – 1984. – № 7. – С. 395-397.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	8
РАЗДЕЛ 1. ШЕРСТЬ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ	21
1.1. Состояние сырьевой базы шерстяной промышленности в мире и в Украине: проблемы и перспективы.....	21
1.1.1. Производство шерсти в мире.....	21
1.1.2. Производство шерсти в Украине.....	28
1.2. Особенности строения, химического состава и свойств волокон шерсти.....	34
1.2.1. Строение шерстяного волокна.....	36
1.2.2. Химический состав волокон шерсти.....	43
1.2.3. Свойства шерсти.....	50
1.3. Основные направления современных способов модификации шерстяного волокна.....	55
1.3.1. Химические способы модификации шерстяного волокна.....	63
1.3.2. Биологические способы модификации шерстяного волокна.....	67
1.3.3. Физические способы модификации шерсти.....	72
РАЗДЕЛ 2. ОБЩИЕ МЕТОДИКИ И ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	80
2.2. Характеристика объектов исследования и веществ, используемых в работе.....	82
2.3. Методы обработки шерстяного волокна.....	92
2.4. Методы испытаний текстильных материалов.....	97
2.5. Общие методы и методики исследований.....	101
2.7. Методы обработки результатов эксперимента.....	125

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ КАК СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА.....191

4.1. Влияния способа модификации на физико-механические показатели свойств шерстяного волокна.....194

4.2. Влияния способа модификации на технологические показатели свойств шерстяного волокна.....200

4.3. Влияния способа модификации на сорбционные свойства шерстяного волокна.....208

4.4. Влияния способа модификации на химические свойства шерстяного волокна.....218

РАЗДЕЛ 4. НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ МОДИФИКАЦИИ ШЕРСТИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ.....225

5.1. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на геометрические и физико-механические свойства шерстяного волокна.....226

5.2. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на структурные, надмолекулярные и сорбционные характеристики шерстяного волокна.....231

5.3. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на химические свойства шерстяного волокна.....242

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ...357