

Асаулюк Т.С., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г.

**ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА
В БЕЛЕНИИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА**

Монография

Херсон

2016

УДК [677.027.26+66.087-044.956] : 677.3
ББК 37.233.01
А - 90

*Копирование, сканирование, запись на электронные
носители и тому подобное книги в целом или любой ее
части запрещено*

*Рекомендовано в печать Ученым советом
Херсонского национального технического университета
(протокол №2 от 18 октября 2016 г.)*

Рецензенты:

Приймак Александр Викторович, доктор технических наук, профессор, декан факультета инженерных систем и экологии Киевского национального университета строительства и архитектуры;

Пелык Леся Васильевна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры товароведения и технологии непродовольственных товаров Львовского торгово-экономического университета.

А - 90 Асаулюк Т.С., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г.

Электроразрядная обработка в белении шерстяного волокна – Херсон, ХНТУ, 2016. – 76 с.

ISBN 978-966-2207-35-4

Монография посвящена разработке научных основ модификации грубого шерстяного волокна с использованием электроразрядной нелинейной объемной кавитации.

В монографии научно-обосновано применение электроразрядной нелинейной объемной кавитации в качестве способа предварительной модификации шерстяного волокна в процессе его отбеливания, что позволило получить выбеленные волокно высокого качества при одновременном снижении себестоимости. На основе комплексного анализа процессов, происходящих во время электроразрядной обработки, предложен вероятный механизм модификации шерстяного волокна. В результате комплексных исследований физико-механических, технологических и химических свойств отбеленной шерсти экспериментально доказаны преимущества применения предварительной электроразрядной обработки в процессе беления.

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

ББК 37.233.01

ISBN 978-966-2207-35-4

© Асаулюк Т.С., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г., 2016

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается повышение мирового потребления шерстяного волокна, которое благодаря уникальному комплексу природных свойств является ценным сырьем для изготовления широкого ассортимента текстильных материалов. Анализ рынка шерстяных изделий показывает, что основной спрос на шерстяное волокно обеспечивает одежда из шерсти [1]. Вторую по мощности отрасль шерстяных изделий составляет производство ковров и напольных покрытий.

Однако сегодня товары из шерсти отечественного производства занимают незначительную часть рынка [2]. Снижение объемов производства шерстяных материалов связано с дефицитом отечественного сырья, наряду с ростом валютных расходов на закупку шерстяного сырья за рубежом [3].

Основным условием снижения зависимости шерстяной промышленности Украины от импорта является устойчивое развитие собственной сырьевой базы. На сегодняшний день отечественная шерсть, значительную часть которой составляет грубая, не способна покрыть потребности текстильных предприятий Украины. Снижение производства шерсти связано с сокращением поголовья овец и увеличением доли низкосортного сырья, поступающего от частного сектора [4, 5]. Сложившиеся условия ставят шерстяную отрасль легкой промышленности перед необходимостью повышения качества продукции при существующей структуре сырьевой базы, что возможно осуществить путем внедрения новых технологий, которые позволят обеспечить выпуск конкурентоспособных текстильных материалов.

Перспективным способом повышения функциональности и конкурентоспособности шерсти является модификация волокна, которая позволяет придать ему необходимые потребительские свойства [6]. В современных условиях экономически целесообразным является разработка совмещенных способов модификации

текстильных материалов с основными технологическими процессами их отделки.

В традиционных технологиях отделки, в частности при белении, шерстяное волокно претерпевает значительное повреждение белковой структуры, что приводит к снижению его прочностных свойств и повышению свойлачиваия. Это негативно сказывается на эффективности дальнейшей переработки отбеленной шерсти, а также на качестве готовых изделий. В связи с этим наибольший практический интерес представляют способы модификации, обеспечивающие минимальное повреждение шерстяного волокна в процессе его беления.

Особенное внимание сегодня уделяют применению физических воздействий, к которым относится электрический импульсный разряд в жидкости, сопровождающийся возникновением электроразрядной нелинейной объемной кавитации (ЭРНОК). Исследования, проведенные в нашей стране и за рубежом, показали принципиальную возможность ее использования в различных технологических процессах.

Таким образом, разработка технологий беления шерстяного волокна с применением ЭРНОК с целью минимального его повреждения, повышения качества готовой продукции и снижения ее себестоимости является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в разработке технологий беления шерстяного волокна с применением ЭРНОК с целью улучшения качества и повышения конкурентоспособности готовой продукции за счет снижения ее себестоимости.

Для достижения поставленной цели предусмотрено решение следующих задач:

- разработать технологии беления полутонкой и грубой пигментированной шерсти с применением электроразрядной обработки в качестве способа предварительной модификации;
- теоретически обосновать и экспериментально подтвердить эффективность применения предварительной электроразрядной обработки для модификации шерстяного волокна;

– проанализировать и установить влияние ЭРНОК на поверхностные свойства полутонкой и грубой шерсти, определить технологические параметры проведения процесса электроразрядной обработки.

РАЗДЕЛ 1

СТРОЕНИЕ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА И АНАЛИЗ СПОСОБОВ ЕГО БЕЛЕНИЯ

1.1. Особенности строения и химического состава шерстяного волокна

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, которую разделяют на виды в зависимости от тонины: тонкую, полутонкую, полугрубую и грубую [7, 8].

Тонкая шерсть в основном состоит из тонких, мелко извитых пуховых волокон, имеет штапельное строение и отличается высокой однородностью по тонине и длине. 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.

Полутонкая шерсть 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. По своим техническим свойствам полутонкая шерсть приближается к тонкой и предназначена, главным образом, для выработки гребенной пряжи [7, 9-13].

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 имеет косичное строение и является неоднородной смешанной шерстью, так как характеризуется наличием всех видов шерстных волокон: тонкого пуха, переходного волоса, сухого и мертвого волоса. Соотношение различных типов волокон в шерсти может быть различным в зависимости от породы и внутривидовых особенностей овец, что определяет ценность грубой шерсти.

Шерстяное волокно представляет собой роговое образование эпидермального происхождения, состоящее из белка кератина.

Волокна шерсти имеют гетерогенное гистологическое строение. Волокно тонкой шерсти состоит из двух слоев – наружного чешуйчатого, или кутикулы, и внутреннего коркового слоя – кортекса. Более грубое волокно содержит еще и сердцевинный слой [7, 13-17].

Схема строения тонкого меринового шерстяного волокна представлена на рис. 1.1 [11].

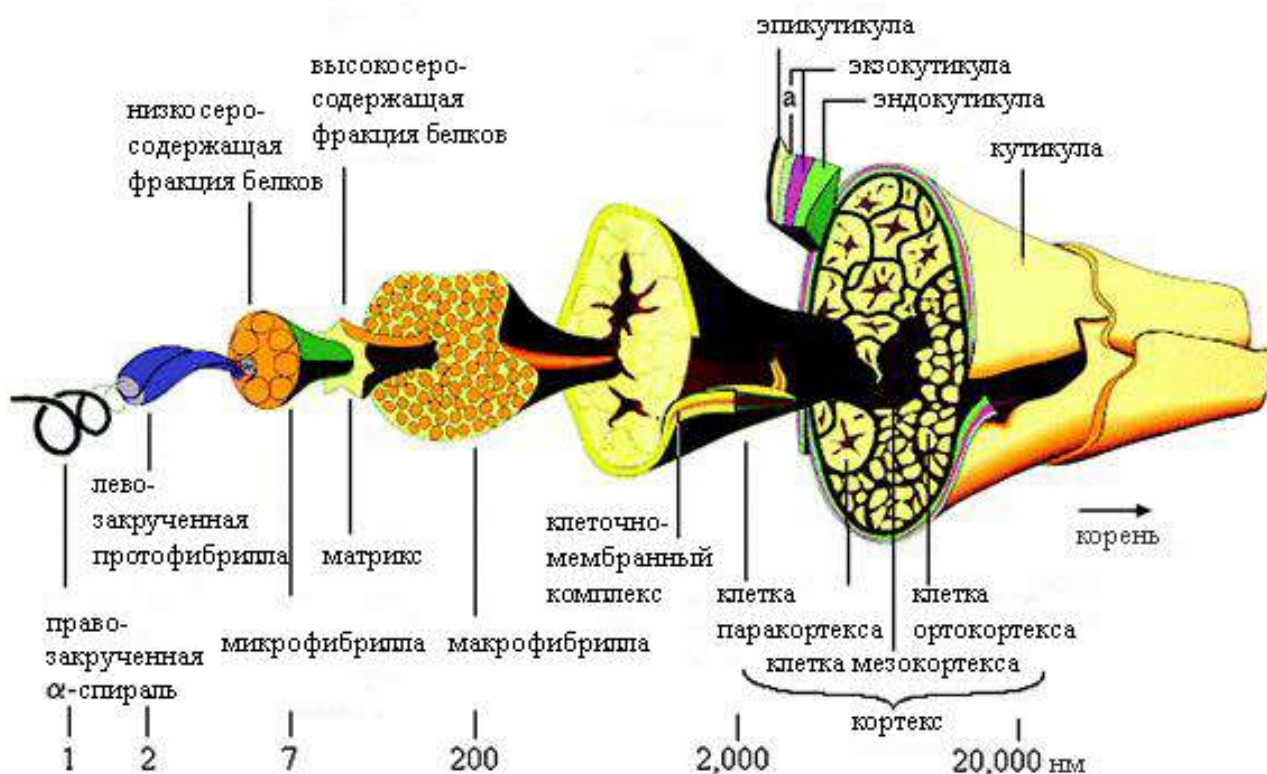


Рис. 1.1. Гистологическое строение шерстяного волокна.

Волокно состоит из чешуйчатого (кутикула) и коркового (кортекс) слоев и имеет выраженную природную извитость из-за

наличия орто- и параклеток в кортексе, третий сердцевинный слой присутствует в грубых волокнах. Наличие сердцевины снижает механическую прочность и упругость волокна, но повышает его теплозащитные свойства и увеличивает блеск.

Кутикула представляет собой внешнюю поверхность волокна, которая предохраняет его от механических, химических и биологических факторов воздействия, влияют на смачиваемость шерсти и ее свойлачиваемость [18, 19]. В тонкой шерсти толщина чешуйчатого слоя составляет толщину одной клетки кутикулы, за исключением случаев, когда две чешуйки перекрывают друг друга. Толщина кутикулы грубых волокон может достигать 15-ти слоев чешуек [16]. От состояния чешуек кутикулы, их целостности и плотности прилегания друг к другу зависит способность волокна к свойлачиванию [7, 10, 20, 21].

Клетки кутикулы состоят из двух основных слоев: экзокутикулы и эндокутикулы, отличающихся по содержанию цистина, и окружены тонкой защитной мембраной – эпикутикулой [8, 9, 13, 16]. Эпикутикула, обладая высокой устойчивостью к действию кислот, окислителей, восстановителей, ферментов и в определенной степени щелочей, образует диффузионный барьер для проникновения химических веществ внутрь волокна.

К внутренней стороне эпикутикулы примыкает более толстый слой – экзокутикула, которая является белком с высокой гидрофобностью, высоким содержанием серы и с высокой степенью сшивки полипептидных связей, что обуславливает её чрезвычайную устойчивость к действию ферментов и химических реагентов.

Самый глубокий слой, примыкающий к кортексу – эндокутикула – гидрофильный слой с низким содержанием серы, который состоит из некератиновых остатков цитоплазмы и ранее существующих фолликул, растворим в кислоте и не устойчив к действию ферментов [8, 18, 19].

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

из веретенообразных клеток, расположенных в направлении длины волокна, достаточно плотно прижатых друг к другу.

Веретенообразные клетки коркового слоя состоят из макрофибрилл, состоящих в свою очередь из микрофибрилл диаметром около 0,05-0,2 мкм и различной длины, расположенных пучками и имеющих местами упорядоченную кристаллическую структуру, но в основном характеризующихся беспорядочным аморфным строением [13].

Пустоты, разделяющие макрофибриллы, заполнены между собой межмакрофибриллярным веществом, богатым цистином.

Макрофибриллы состоят из микрофибрилл, которые, 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 межфибриллярное вещество – матрицу, близкую по строению к кератину, но имеющую аморфную структуру [10].

Все клетки кортекса в единую систему связывает клеточно-мембранный комплекс, 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 (холестерин и десмостерин) [22].

Сердцевинный слой присутствует в волокнах грубой шерсти, в которых содержание сердцевинных клеток достигает 15% [8]. Каркас клеток сердцевинного слоя состоит из белка, подобного белку микрофибрилл коркового слоя, но в сердцевинном слое микрофибриллы ориентированы вдоль поперечных стенок, а не вдоль волокна, как в корковом слое. Белки сердцевинного слоя отличаются очень малым содержанием цистина и сравнительно устойчивы к действию разнообразных химических реагентов, в том числе едких щелочей. Высокая хемостойкость и нерастворимость белков сердцевинных клеток объясняется присутствием амидных поперечных связей, образуемых аминокруппами лизина и

карбоксильными группами глутаминовых или аспаргиновых остатков близлежащих пептидных цепей [11].

Аминокислотный состав шерстяных волокон хорошо изучен, однако при этом отмечается, что для целого шерстяного волокна и его гистологических элементов он значительно отличается [8-11].

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 [8, 9].

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

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 [9]. Дисульфидные связи могут видоизменяться, разрушаться или упрочняться и вызывать значительные изменения химических и физико-механических свойств волокна [11, 16].

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

Строением боковых цепей в значительной степени определяются физико-химические свойства белков: положение изoeлектрической зоны, способность к сольватации и гидратации. Активные функциональные группы в боковых цепях в основном

обуславливают химические реакции, свойственные белковым веществам [8-11].

Природную окраску шерстяным волокнам придают пигменты, расположенные в кортексе волокна в виде гранул эллипсоидальной формы. Микроскопические исследования показывают, что пигмент главным образом расположен в межфибрилярном веществе, причем количество окрашенных гранул возрастает от центра к поверхности волокна [8]. Часть пигмента расположена диффузно в волокне. В паракортексе содержание его больше, чем в ортокортексе. Некоторая доля пигмента обнаружена в чешуйчатом слое.

Образование пигмента происходит в период роста волоса и связано с частичным гидролизом образующихся белков до тирозина, окисление которого в присутствии фермента тирозиназы и последующая поликонденсация приводят к образованию окрашенных продуктов – меланинов [23, 24].

В зависимости от источников образования меланины разделяют на эумеланины и феомеланины. Источником образования эумеланинов является тирозин, из которого в результате образуются пигменты, содержащие С, Н, N и О. Источники феомеланинов – тирозин и цистеин, которые превращаются в серосодержащие пигменты [25-27]. Стадии биосинтеза меланинов схематически представлены на рис 1.2 [28].

Пигмент феомеланин придает волокну розово-красные оттенки в зависимости от концентрации. В овечьей шерсти феомеланин встречается в незначительном количестве, в отличие от эумеланина.

Эумеланин бывает двух типов: коричневый и черный и отличаются друг от друга по структуре полимера. Небольшое количество черного эумеланина в волокне при отсутствии других пигментов придает шерсти серую окраску, а небольшое содержание коричневого эумеланина – желтый цвет.

Разнообразие исходных мономеров и высокая активность промежуточных продуктов делают химический состав меланинов разнообразным, а структуру полимера – нерегулярной. Фрагменты структурных формул меланинов представлена на рис. 1.3 [24, 25].

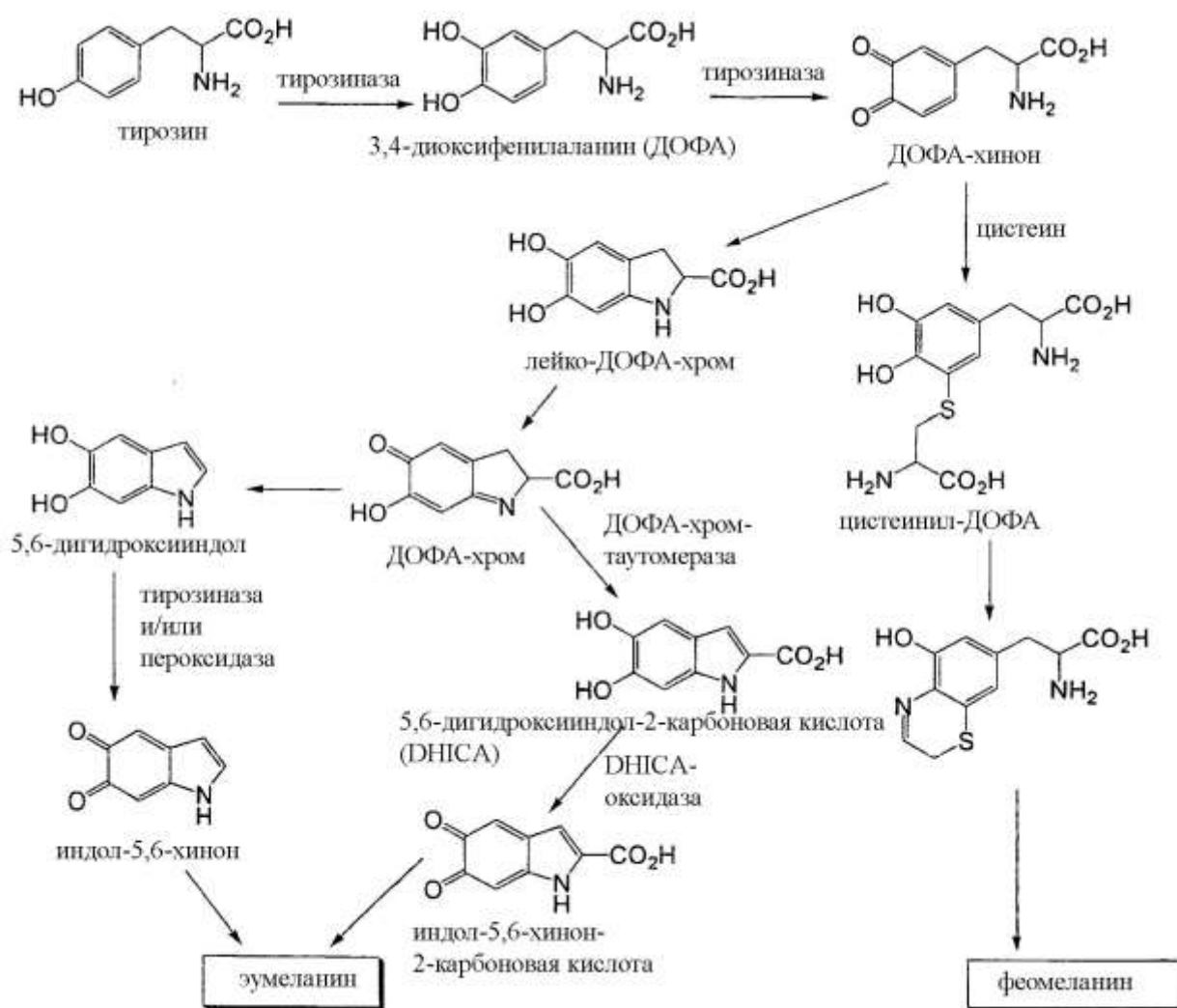


Рис. 1.2. Схематический механизм биосинтеза меланинов.

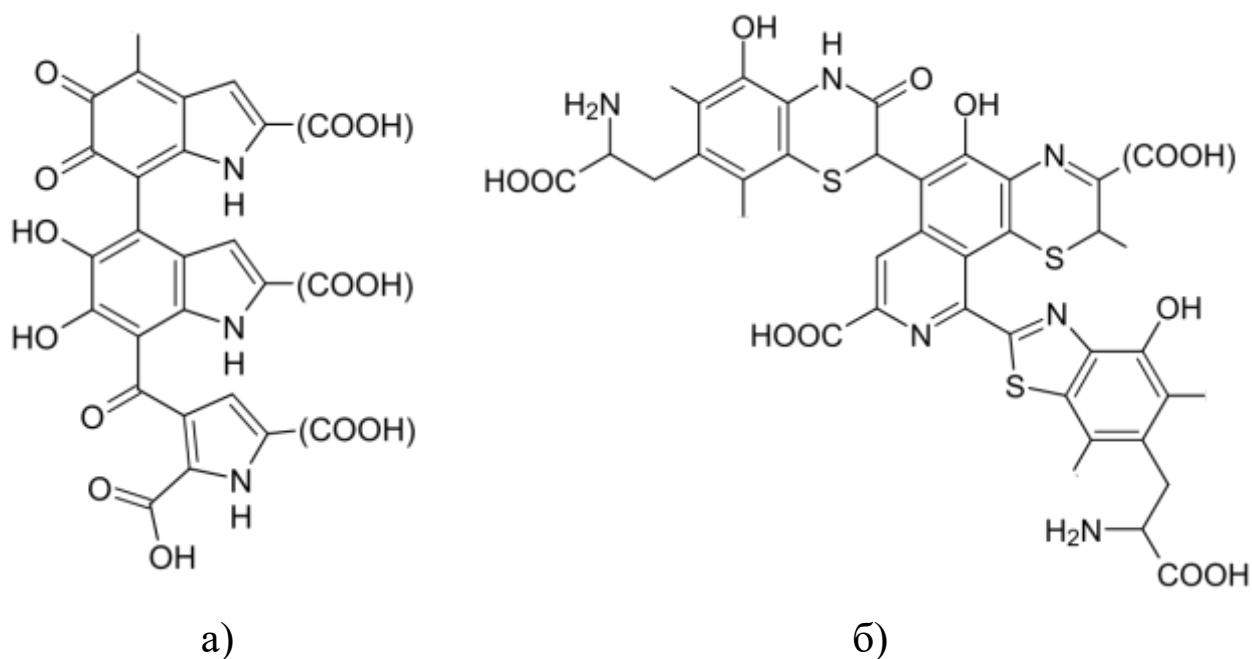


Рис. 1.3. Фрагменты структурных формул меланинов:
а) эумеланина; б) феомеланина.

В структурных формулах меланинов (рис. 1.3) на месте карбоксильной группы $-\text{COO}$ могут быть и другие заместители, чаще H .

Большую химическую устойчивость природно окрашенных волокон в сравнении с белыми, не содержащими пигмента, объясняют образованием сетчатых структур за счет взаимодействия меланинов с сульфгидрильными и аминогруппами кератина.

Таким образом, можно заключить, что шерстяное волокно, представляет собой природный композиционный материал. В отличие от волокон растительного происхождения, шерсть имеет очень сложную гистологическую структуру и химический состав. Специфические механические свойства шерсти существенно зависят от всех уровней ее структурной организации, а также от морфологии волокна. Наличие чешуйчатого слоя и его состояние определяет такие технологические свойства шерсти, как прочность, свойлачивание, смачиваемость, влияющие на качество готовых изделий.

1.2. Анализ существующих способов беления шерсти

Целью беления шерстяного волокна является обесцвечивание природной окраски или устранение желтизны, возникающей при отделке или в процессе хранения шерсти, а также придание более высокой крашиваемости шерстяным материалам.

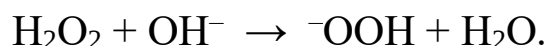
Химические белящие агенты атакуют и разрушают молекулы окрашенных примесей волокна, большинство из которых имеют ряд сопряженных двойных связей и ароматических групп в качестве хромофоров.

Традиционно беление шерсти осуществляется с помощью окислителей и восстановителей.

1.2.1. Окислительные способы беления шерсти. В настоящее время для беления шерстяных текстильных материалов применяют окислители на базе пероксосоединений (пероксид водорода, пероксосерная, надуксусная, надмуравьиная кислоты) [29, 30].

Наиболее широкое распространение в промышленности получил пероксид водорода благодаря дешевизне, простоте в использовании и экологичности.

Беление шерсти пероксидом водорода главным образом производят в щелочной среде при рН 8,5-9,0. В этих условиях присутствует активный bleaching агент – пергидроксил анион $^-\text{OONH}$:

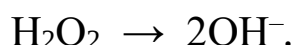


Нежелательным побочным эффектом является быстрое разложение перекиси водорода на воду и кислород, который катализируется ионами переходных металлов:



Образующийся газообразный кислород обладает слабым bleaching действием, но может интенсивно окислять пептиды.

Ионы переходных металлов могут также приводить к образованию высокоагрессивных гидроксильных радикалов [30, 31]:



Шерсть всегда содержит микроскопическое количество ионов переходных металлов, в частности, железа и меди, образующих комплекс с волокном, которые не полностью удаляются во время промывки. Таким образом, чтобы предотвратить обе эти побочные реакции, к отбеливающим растворам всегда добавляется стабилизатор, который изолирует ионы металлов.

Анализ научно-технической информации [29-34] показал, что наиболее распространенными стабилизаторами для щелочной отбели шерсти долгое время служили фосфаты, в частности тетрапирофосфат натрия. Так при сравнении трех стабилизаторов – нитрилтриацетата натрия, диэтилентри-аминопентаметилфосфоната натрия и стабилизатора С (смесь пирофосфата натрия и оксалата аммония) – установлено, что наиболее эффективным с точки зрения белизны был стабилизатор С [32]. Тем не менее, опасения по поводу избыточного высвобождения фосфатов в окружающую среду привело к развитию альтернативных стабилизаторов на основе силикатов [33].

После беления окислителями способность шерстяного волокна поглощать красители возрастает, что объясняется частичным или

полным разрушением эпикутикулы и разрывом поперечных связей, приводящим к увеличению способности волокна к набуханию, большей доступности внутренних слоев волокна. Повышение доступности волокна особенно благоприятно сказывается на поглощении медленно диффундирующих красителей с высокой молекулярной массой и высоким сродством к волокну.

Недостатком окислительного способа беления является повреждение волокна, так как окислители не только разрушающе действуют на окрашивающие волокно примеси, но и деструктируют кератин. В первую очередь окисляются серосодержащие группы: цистиновые, метиониновые, лантиониновые. Таким образом, окисление снижает степень дисульфидных сшивок кератина, что приводит к потере механической прочности волокна. Также распадаются пептидные связи, разрушаются триптофан, тирозин, гистидин, лизин, пролин [8].

Установлено [34], что при крашении шерсти, подвергшейся сильной окислительной деструкции, возможна дальнейшая быстрая деградация полимера под влияние pH красильной ванны. В связи с этим крашение в светлые тона, как правило, проводится при низких температурах – 80°C, что позволяет достичь полной выбираемости красителя за счет его невысокой концентрации.

С целью уменьшения риска повреждения волокна, пероксидное беление также проводят в слабокислой среде при pH 5, но процесс обесцвечивания происходит медленнее и требует подходящего активатора. Согласно литературным данным [30, 31], эффективным активатором при белении в кислой среде является лимонная кислота, хотя механизм ее действия не ясен. Фирмой «BASF» в качестве активатора запатентована смесь органических солей под названием Prestogen W, который генерирует образование перкарбоновых кислот [32].

Тем не менее, уровень белизны шерстяного волокна при пероксидном белении в кислой среде значительно меньше, чем при обычной щелочной отбелке [29]. Таким образом, наиболее

эффективным способом отбеливания шерсти остается пероксидное беление в щелочной среде.

1.2.2. Восстановительные способы беления шерсти.

Отмечается, что восстановители оказывают более мягкое действие на волокно шерсти и как следствие меньше его повреждают. В кислых и нейтральных средах процесс заканчивается образованием тиоловых групп. В щелочной среде протекают вторичные процессы: ионизация сульфгидрильных групп, возникновение лантиониновых связей [31].

В качестве восстановителей обычно применяют стабилизированный дитионит натрия, известный как гидросульфит натрия, а также другие восстановительные агенты, в том числе диоксид тиомочевины, формальдегид-сульфоксилат натрия (ронгалит) [31, 32].

Восстановительные свойства двуокиси тиомочевины объясняются выделением при гидролизе сульфоксиловой кислоты. Однако авторы не исключают отрицательного воздействия на кератин ион-радикалов SO_2 , возникающих при распаде производных сульфоксиловой кислоты [35].

Новая технология восстановительного беления шерсти («ColorClear»TM WB) была разработана Государственным объединением научных и прикладных исследований (CSIRO), которая заключается в применении реакции боргидрида натрия с бисульфитом натрия для получения в отбельной ванне активного белящего агента – дитионита натрия [36]. Коммерческие испытания подтвердили, что разработанная технология является технически надежной и дает значительные преимущества по сравнению с использованием обычного восстановительного отбеливания с точки зрения повышения белизны.

Недостатком беления восстановителями является частичная потеря белизны при промывке в результате окисления восстановленных продуктов кислородом, содержащимся в воде и в воздухе.

С целью достижения более высокой степени белизны используется двухстадийный процесс [37]. На первой стадии шерсть

отбеливают перекисью водорода в щелочной среде, а затем проводят восстановительное отбеливание, как правило, с использованием гидросульфита натрия либо диоксида тиомочевины.

Таким образом, можно заключить, что беление шерсти восстановителями менее эффективно, чем пероксидом водорода. В настоящее время восстановительные способы беления не находят широкого применения в промышленности и редко используются без предварительной окислительной стадии отбелки.

1.2.3. Беление пигментированной шерсти. Зерна пигмента, придающие шерсти окраску, расположены во внутренней структуре волокна и химически связаны с кератином [8]. Следовательно, обесцветить шерсть без ее повреждения практически невозможно. Пигменты устойчивы к действию кислот и слабых растворов щелочей, но не устойчивы к воздействию окислителей и восстановителей. Эти свойства учитывают при белении пигментированной шерсти [32, 38-40].

Известно [38], что пигментированное шерстяное волокно хорошо сорбирует ионы металлов, в частности Fe^{2+} . Это обусловлено тем, что в продуктах окисления тирозина появляются гидроксильные группы, отличающиеся склонностью образовывать комплексы с металлами. В связи с этим эффективное беление шерсти с интенсивной природной окраской осуществляется путем применения солей металлов в качестве катализаторов обесцвечивания меланина [41-44].

Беление пигментированной шерсти представляет трехстадийный процесс, состоящий из последовательных операций протравки, промывки и пероксидного беления.

Протравку осуществляют в кислой среде, чаще в присутствии восстановителей, предотвращающих окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . В качестве слабого восстановителя может использоваться гипофосфористая кислота [41-43]. Однако следует учитывать, что наличие серосодержащих восстановителей может способствовать расщеплению дисульфидных связей. Предложено использование

формальдегида в качестве сшивающего агента на стадии протравки для предотвращения разрыва цистиновых связей [33], однако, этот способ является неэкологичным.

После протравки следует операция промывки, целью которой является удаление несвязанных катионов металла, влияющих на степень повреждения волокна в процессе беления. Холодная промывка практически не удаляет ионы железа из волокна, поэтому операцию необходимо проводить в горячей воде.

На втором этапе происходит беление пероксидом водорода в щелочной среде. Обесцвечивание меланина – это комплексный процесс, состоящий из двух отдельных стадий: окисления функциональных групп меланина и необратимой деградации полимера, вызванной деструктивным окислением. Деградация меланина может быть результатом реакции раскрытия цикла.

Предварительное окисление меланина является важным шагом в процессе деградации полимера. Такое окисление мономеров меланина может быть вызвано гидроксильными радикалами, возникающими в результате каталитического разложения пероксида под действием катионов металла:



Таким образом, образующиеся гидроксильные радикалы избирательно воздействуют на пигмент.

Известно [39], что гидроксильные радикалы эффективно взаимодействуют с индолами. Поэтому нельзя исключать вклад таких процессов в обесцвечивание меланина, поскольку значительное количество мономеров меланина относятся к дигидроксииндолам и дигидроксииндол-карбоновым кислотам. В то же время другие области волокна подвергаются нормальному пероксидному белению.

Отмечается, что неполное удаление ионов двухвалентного железа в процессе промывки, может приводить к нежелательному появлению светло-коричневого оттенка на волокне, обусловленному окислением Fe^{+2} до Fe^{+3} в условиях последующего пероксидного беления. С целью решения этой проблемы проводят однованный способ беления пероксидом водорода с последующим введением

тиомочевины в качестве восстановительного агента, в результате чего окрашенные частицы трехвалентного железа восстанавливаются до ионов Fe^{+2} , которые имеют более низкое сродство к волокну и легко удаляются при промывке [40].

Таким образом, обесцвечивание пигментированной шерсти представляет собой процесс разрушения меланина в ходе каталитического пероксидного беления. Поскольку пигмент химически связан с кератином шерсти, то его разрушение сопряжено с повреждением волокна. Для обеспечения минимальной степени повреждения шерстяного волокна в процессе обесцвечивания очень важен правильный выбор ряда параметров: концентрации катализатора, pH и температуры отбелочной ванны.

1.3. Анализ современных направлений интенсификации в области беления шерсти

Традиционные способы беления шерсти приводят к нежелательному повреждению волокна и повышению свойлачиванию, что ухудшает качественные характеристики отбеленного материала. С целью повышения функциональности и конкурентоспособности отбеленной шерсти применяют различные способы интенсификации процесса беления: биологические, физические и физико-химические.

На сегодняшний день в отделочном производстве широкое применение находят биотехнологии. Анализ научно-исследовательской информации показал [45-48], что эффективность беления пероксидом водорода может быть повышена в присутствии протеолитических ферментов в отбелочной ванне.

Сообщается, что при пероксидном белении в присутствии протеазы частично разрушаются клетки кутикулы, что положительно влияет на белизну волокна [49]. Добавление небольшого количества фермента в отбелочную ванну может значительно ускорять разложение пероксида водорода, выступая в качестве катализатора, и таким образом способствовать повышению белизны волокна [50].

В ряде работ [46, 47, 51] отмечается, что использование ферментов в пероксидном белении шерсти позволяет не только достичь высоких показателей белизны, но и снизить концентрацию перекиси в белящих растворах и длительность обработки. Активация процесса беления в присутствии ферментов объясняется тем, что в результате гидролиза возрастает количество аминокрупп, что, в свою очередь, способствует увеличению количества адсорбированной перекиси водорода.

Однако условия проведения процесса ограничены, поскольку ферментативная обработка существенно снижает прочностные свойства отбеленного шерстяного волокна. С увеличением концентрации фермента наблюдается значительное снижение цистеиновой кислоты в кутикуле шерстяного волокна, обусловленное снижением содержания серы в А-слое экзокутикулы.

Кроме того, установлено, что в условиях пероксидного беления в щелочной среде после 15 мин. обработки активность фермента резко снижается и составляет около 5% от исходной.

В связи с этим, авторами [51] определены оптимальные условия пероксидного беления шерсти с применением фермента, согласно которым обработку необходимо проводить при рН 5,5. При этом фермент используется как катализатор в условиях пероксидного беления в кислой среде при низких температурах.

Таким образом, применение энзимных технологий в белении шерстяных текстильных материалов позволяет повысить качество выпускаемой продукции и экологичность производства. Недостатком данных интенсификаторов является их относительно высокая стоимость и неуниверсальность.

В настоящее время одними из перспективных направлений признаются способы интенсификации, основанные на применении различных физико-химических эффектов.

В научной литературе приводятся способы беления шерсти, основанные на обработке светом определенной длины волны. Фотообесцвечивание происходит при облучении шерсти светом в

диапазоне длин волн 380-600 нм, наиболее эффективным является синий свет с длиной волны 400-450 нм [52].

Лаунер Х.Ф. [53] использовал ртутную дугу высокого давления, снабженную УФ-фильтром, для фотообесцвечивания сухой шерстяной ткани примерно за 15 с обработки. Другие исследователи [34] пропускали промытую шерсть через конвейерную систему, оборудованную люминесцентными лампами синего света. Установлено, что при использовании аналогичных синих люминесцентных ламп низкой интенсивности фотообесцвечивание может быть значительно ускорено путем облучения шерсти в присутствии пероксида водорода при рН 10-10.5. Используя параллельное облучение люминесцентными лампами малой мощности можно достичь хорошего эффекта отбеливания шерсти.

Миллингтон К.Р. описала непрерывный процесс фотообесцвечивания, который включал пропитку шерстяной ткани окислителями или восстановителями и последующее облучение ее видимым светом высокой интенсивности [54]. В качестве источника света использовалась ртутная дуга с фильтром из термостойкого стекла для ослабления ультрафиолетового излучения.

В качестве фотокатализатора известно применение наночастиц диоксида титана (TiO_2), которые наносятся на суровую шерстяную ткань с целью удаления природной желтизны под воздействием дневного света [55]. Для усиления адсорбции наночастиц, на первом этапе ткань обрабатывается протеазой, а затем диоксидом титана в наноформе в присутствии лимонной кислоты. Отмечается достижение необходимой степени белизны и улучшение гидрофильности шерстяных текстильных материалов.

Тем не менее, на сегодняшний день фотообесцвечивание шерсти не используется в промышленных масштабах.

Известно применение ультразвука в качестве предварительной обработки шерсти перед белением для ускорения гетерогенных процессов в жидкой фазе [56]. Ультразвук представляет собой упругие колебания, частота которых превышает 15-20 кГц. Механизм действия ультразвуковых колебаний заключается в возникновении

кавитации и микротечений в растворе. Структура жидкости при захлопывании пузырьков разрывается, на локальных участках возникают большие градиенты температур и давлений. Отмечается, что ультразвуковая обработка вызвала некоторое пожелтение шерсти предположительно из-за воздействия гидроксильных радикалов, образующихся под влиянием ультразвуковой кавитации. Однако после беления шерстяная ткань, прошедшая предварительную ультразвуковую обработку, имела более высокую белизну, по сравнению с контрольным образцом.

Все большее внимание уделяется способам модификации шерсти, которые представляют собой направленное изменение поверхности волокна с максимальным сохранением его природных свойств и позволяют в определенной степени улучшить его технологические показатели, повышая потребительские свойства выпускаемых отбеленных текстильных материалов [57].

Традиционно модификация поверхности шерстяного волокна осуществлялась с применением химических и биологических веществ. Однако вследствие экологических, экономических и технологических факторов наиболее перспективными являются физические методы модификации. К таким методам относится плазмохимическая обработка.

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 [58-61].

Обработка шерстяных тканей низкотемпературной плазмой увеличивает их капиллярность и смачиваемость водой и водными растворами. Также для плазмообработанных текстильных материалов наблюдается увеличение физико-механических и физико-химических показателей, изменение фрикционных свойств, повышение адгезионных характеристик и окрашиваемости [62].

К преимуществам плазмохимической технологии можно отнести увеличение производительности, сокращение длительности

процесса беления. Кроме того, данная обработка обеспечивает высокую сохранность кератина, вследствие чего повышаются основные физико-механические показатели шерсти [63, 64].

К недостаткам плазмохимического способа активации относятся невысокий ресурс работы плазмохимической аппаратуры и её высокую стоимость.

В последние годы во многих отраслях промышленности находят все большее применение новые электрофизические методы обработки материалов, характеризующиеся большой концентрацией энергии, высоким давлением и температурой [65]. 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 [66]. 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 во многих отраслях промышленности.

Учеными Института импульсных процессов и технологий НАН Украины (г. Николаев) были 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 [67, 68]. 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 модификации шерстяного волокна в процессе промывки с использованием ЭРНОК [69-71]. В ходе работы был исследован процесс электроразрядной обработки шерсти и определены его основные технологические параметры. Установлено, что воздействие ЭРНОК приводит к изменению поверхностной и надмолекулярной структуры волокон шерсти.

В связи с этим представляет интерес изучение эффективности применения предварительной электроразрядной обработки в качестве способа поверхностной модификации шерстяного волокна для улучшения его качественных характеристик в процессе последующего пероксидного беления с целью минимального повреждения шерсти, повышения качества готовой продукции и снижения ее себестоимости.

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 1

Присутствие окрашенных примесей в шерстяном волокне, искажающих его естественный цвет, и наличие пигментов препятствует получению чистых и ярких окрасок при крашении. В связи с этим при необходимости выпуска шерстяных текстильных материалов как в окрашенном, так и в чисто-отбеленном виде шерсть подвергают белению. Традиционные технологии беления шерстяного волокна приводят к значительному повреждению структуры кератина, что негативно отражается на качестве готовых изделий.

Существует ряд способов интенсификации процесса беления шерсти, однако они не всегда соответствуют требованиям конкретного предприятия с технических и экономических соображений. Поэтому разработка новых способов беления шерсти с целью получения высококачественного отбеленного волокна является актуальной задачей.

В связи с этим главной целью исследования является разработка технологий беления шерстяного волокна с применением ЭРНОК с

целью улучшения качества и повышения конкурентоспособности готовой продукции за счет снижения ее себестоимости.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- разработать технологии беления полутонкой и грубой пигментированной шерсти с применением электроразрядной обработки в качестве способа предварительной модификации;
- теоретически обосновать и экспериментально подтвердить эффективность применения предварительной электроразрядной обработки для модификации шерстяного волокна;
- проанализировать и установить влияние ЭРНОК на поверхностные свойства полутонкой и грубой шерсти, определить технологические параметры проведения процесса электроразрядной обработки;
- определить влияние предварительной электроразрядной обработки шерстяного волокна на степень белизны и прочность после процесса беления;
- установить влияние электроразрядной обработки на качественные показатели окрашенного шерстяного волокна;
- обосновать экономическую целесообразность внедрения разработанных технологий беления шерстяного волокна на предприятиях отрасли;
- провести апробацию разработанных технологий беления в производственных условиях.

РАЗДЕЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Характеристика объектов исследования и веществ, используемых в работе

2.1.1. Текстильные материалы. Для исследования было выбрано различное по тонине и окраске промытое шерстяное волокно в виде ленты: полутонкое, грубое и пигментированное грубое.

Полутонкая цигайская шерсть характеризуется однородностью, штапельным строением. Цвет белый, 56 качества, II длины [72].

Грубая шерсть тушинской породы овец состоит из волнистых косиц, содержащих от 44 до 74% пуховых волокон, остальную часть составляют переходные и остевые волокна. Цвет белый, 44 качества, I длины [73].

Для грубой шерсти среднерусской породы овец характерно наличие косиц, состоящих из большого количества пуховых волокон и выделяющихся над ними переходных и остевых волокон. Цвет пуховых волокон – белый, цвет остевых волокон – черный. Цвет шерсти – светло-серый, 48 качества, I длины [73].

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

Таблица 2.1

Технологические показатели применяемого шерстяного волокна

Показатель	Шерсть	
	полутонкая цигайская	грубая тушинская
1	2	3
Средняя тонина шерсти, мкм	26,80	36,10
Средняя длина штапеля, мм	70-110	200-250
Влажность, %	12-13	15-18

Продолжение табл. 2.1

1	2	3
Зажиренность, %	0,5-1,15	0,8-2,4
Содержание растительных примесей, %, не более	1	1
Содержание минеральных примесей, %, не более	2,5	3,5

2.1.2. Химические материалы. Перечень используемых в работе химических материалов представлен в табл. 2.2.

Таблица 2.2

Используемые в работе химические материалы

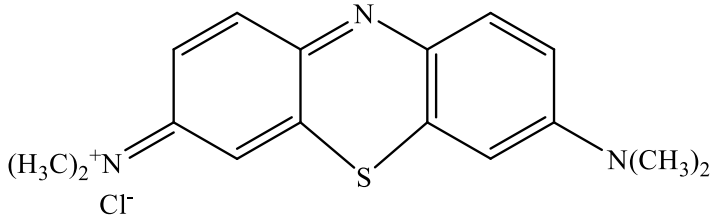
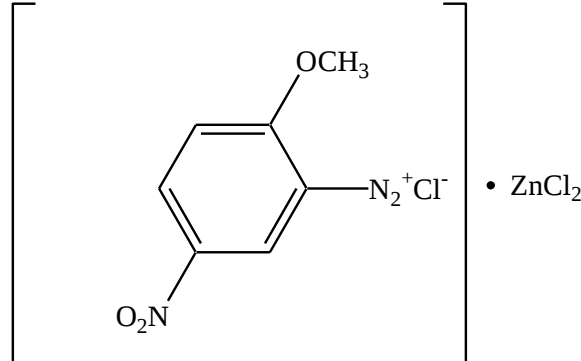
Наименование, химическая формула	ГОСТ
Уксусная кислота (CH_3COOH)	ГОСТ 61
Серная кислота (H_2SO_4)	ГОСТ 4204
Вода дистиллированная	ГОСТ 6709-72
Карбонат натрия (Na_2CO_3)	ГОСТ 5100-85
Гидроксид натрия (NaOH)	ГОСТ 4328
Карбамид (мочевина) ($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)	ГОСТ 2081-92
Гидросульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	ГОСТ 246-76
Гипохлорит натрия (NaClO)	ГОСТ 11087-76
Сульфит натрия (Na_2SO_3)	ГОСТ 5644-75

Использовавшиеся соли металлов, кислоты и основания имели характеристики «ч.д.а.» или «х.ч.» [74, 75].

2.1.3. Красители. Для исследования были использованы диазоль алый К и основной метиленовый голубой. В табл. 2.3 приведены основные данные об использованных красителях [76, 77].

Таблица 2.3

Строение и характеристика применяемых красителей

Краситель	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль
Основной метиленовый голубой		319,86
Диазоль алый К		63,47

2.2. Методы обработки шерстяного волокна

2.2.1. Электроразрядная обработка шерстяного волокна проводилась на лабораторной установке „Вега-6“, схема которой представлена на рис. 2.1, рабочие характеристики электроразрядного оборудования – в табл. 2.4.



Рис. 2.1. Схема лабораторной установки для электроразрядной обработки «Вега-6».

Таблица 2.4

Характеристики оборудования

Наименование параметра	Величина
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 1:50 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 шерсть подвергали обработке раствором сульфита натрия при концентрации 2%, модуле ванны 1:50, температуре 40°C в течение 15 мин. Затем волокно промывали и высушивали [78].

2.3. Общие методы и методики исследований

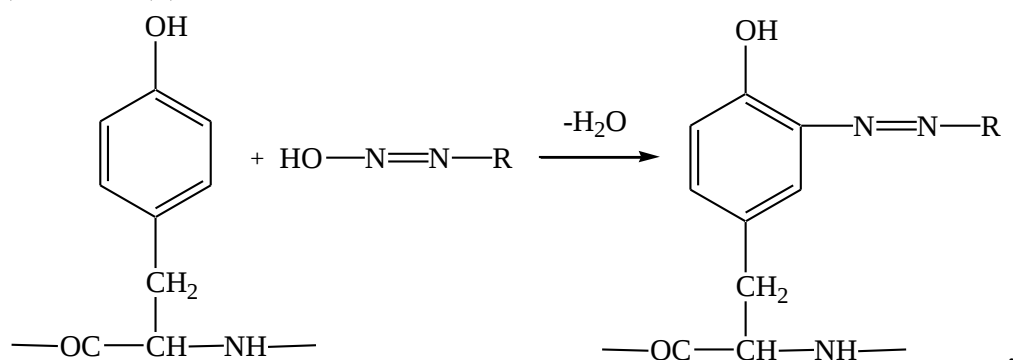
2.3.1. Определение RedOx-потенциала проводили с помощью комбинированного тестера Combo HI 98129 („HANNA Instruments“). Точность измерения данных величин в измеряемых интервалах составляла ±0,5%.

2.3.2. Подготовку шерстяного материала к исследованию и отбор проб проводили согласно ГОСТ 20576-88. Шерсть натуральная сортированная. Правила приемки и методы отбора проб [79].

2.3.3. Определение степени повреждения эпикуткулы волокна проводили с помощью реакции Аллвердена путем обработки шерстяного волокна раствором гипохлорита натрия в

кислой среде. Микрофотографии поверхности волокна были получены на микроскопе „Микмед-1“ с цифровой камерой серии DCM и пакетом прикладных программ.

2.3.4. 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. Интенсивность окраски увеличивается пропорционально степени повреждения волокна. Одновременно с испытуемым образцом обрабатывали волокнистый материал, не подвергавшийся повреждению. Сравнивая интенсивность окраски у обоих образцов, судили о степени повреждения волокна [80, 81].

2.3.5. Определение степени повреждения шерстяного волокна при крашении метиленовым голубым. Метод основан на способности поврежденного волокна (ортокортеса) окрашиваться растворами основных красителей. Волокно массой 1 г окрашивают в растворе, содержащем 1 г/л основного метиленового голубого. Крашение проводили в течение 5 мин при модуле 1:50 и комнатной температуре. Далее образцы промывали холодной водой, высушивали и определяли интенсивность их окраски. Интенсивность окраски увеличивается пропорционально степени повреждения волокна. Одновременно с испытуемым образцом обрабатывали волокнистый материал, не подвергавшийся повреждению. Сравнивая

интенсивность окраски у обоих образцов, судили о степени повреждения волокна [80, 81].

2.3.6. 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:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} - \frac{(1-R^0)^2}{2R^0}, \quad (2.1)$$

где K/S – функция ГКМ;

R и R^0 – спектральные коэффициенты отражения окрашенного и неокрашенного текстильного материала соответственно [80].

2.3.7. Определение белизны шерстяного волокна осуществляли по ГОСТ 18054-72 [82].

2.3.8. Определение относительной разрывной нагрузки штапеля шерсти осуществляли на динамометре ДШ-3М согласно ГОСТ 20269-93. Шерсть. Методы определения разрывной нагрузки [83].

2.3.9. 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 65°C и модуле ванны 1:50. 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 105°C до постоянной массы. Растворимость шерсти в 0,1 н растворе NaOH (X, %) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(m_n - m_k)}{m_0} \cdot 100, \quad (2.2)$$

где m_n – начальная масса волокна шерсти, г;

m_k – масса шерсти после воздействия NaOH, г.

m_0 – масса абсолютно сухого образца неповрежденной шерсти, г [80].

2.3.10. Определение растворимости шерсти в мочевино-гидросульфитном реагенте. 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 65°C и модуле ванны 1:50. 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 105°C до постоянной массы. Растворимость шерсти в мочевино-гидросульфитном реагенте (МГР) (X, %) рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{(m_n - m_k)}{m_0} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где m_n – начальная масса волокна шерсти, г;

m_k – масса шерсти после воздействия МГР, г.

m_0 – масса абсолютно сухого образца неповрежденной шерсти, г [80].

2.3.11. Среднюю тонины шерстяного волокна определяли по ГОСТ 17514-93. Шерсть натуральная. Методы определения тонины [84].

2.3.12. Определение степени извитости шерстяного волокна производили по ГОСТ 13411-90. Волокно и жгут химические. Методы определения извитости [85].

2.3.13. Определение степени свойлачивания шерстяного волокна проводили путем встряхивания образца шерсти в водной среде. О способности к свойлачиванию судили по плотности образующегося при встряхивании шарика, которая рассчитывалась по его диаметру:

$$V_{ш} = \frac{1}{6} \pi d^3, \quad (2.4)$$

$$Q = \frac{m}{V_{ш}}, \quad (2.5)$$

где $V_{ш}$ – объем шарика, см³;
 d – диаметр шарика, см;
 Q – плотность шарика, г/см³;
 m – масса волокна, г [86].

2.4. Методы обработки результатов эксперимента

Статистическая обработка экспериментальных данных включала расчет точечных и интервальных оценок результатов экспериментов. В каждом опыте проводилось не менее пяти повторений. При обработке экспериментальных данных применяли методы современной математической статистики, корреляционного анализа при значении критерия Стьюдента, соответствующего доверительной вероятности, равной 95%.

Математические модели экспериментальных кривых построены с использованием ПК и программных пакетов MS Office-2016 “Excel”, Curve Expert 1.4. Для определения точности совпадения экспериментальных и теоретических данных при построении кривых рассчитывали стандартную ошибку S и коэффициент вариации R .

Точность измеряемых величин принималась соответственно приведенным в паспортах характеристикам измерительных приборов. Погрешность в процессе выполнения аналитических исследований не превышала 2% [87-89].

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 2

1. Основными предметами исследований выбрано различное по тонине и окраске промытое шерстяное волокно в виде ленты: полутонкое, грубое и пигментированное грубое. Выбор предметов исследования обусловлен изучением рынка производства и потребления шерстяных текстильных материалов, всесторонним учетом показателей свойств волокон, влияющих на качество готовых изделий при их эксплуатации.

2. Результаты исследований должны обеспечить получение высококачественной отбеленной шерсти и повышение конкурентоспособности готовой продукции на отечественном и мировом рынках.

РАЗДЕЛ 3

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ БЕЛЕНИЯ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ СПОСОБА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ

3.1. Теоретическое обоснование выбора электроразрядной нелинейной объемной кавитации в технологии беления шерстяного волокна

Основной задачей в процессе беления шерсти является максимальное сохранение ценных природных свойств шерстяного волокна. Однако применяемые на отечественных предприятиях методы беления не всегда позволяют обеспечить требуемое качество отбеленной шерсти. Основными проблемами в классической технологии беления шерсти являются значительное ухудшение механических свойств волокна вследствие деструкции и повышение свойлачиваемости, что оказывает влияние на эффективность работы прядильного и ткацкого производств. Кроме того, при последующем крашении сильно поврежденное при белении волокно становится более склонным к гидролизу под влиянием температуры и pH среды красильной ванны [8].

На сегодняшний день эффективным способом повышения функциональности и конкурентоспособности выпускаемой шерстяной продукции может служить модификация шерсти, которая представляет собой направленное изменение поверхности волокна для улучшения его эксплуатационных свойств [90, 91].

Поскольку в современных условиях экономически целесообразным является разработка совмещенных способов изменения свойств поверхности шерстяного волокна с основными

технологическими процессами отделки, то основной задачей в работе стал поиск метода модификации шерсти в процессе ее беления, который позволит придать необходимые свойства волокнообразующему полимеру и при этом свести к минимуму потери механической прочности волокна.

Известно, что процесс модификации шерстяного волокна проводят химическими, биохимическими или физическими способами [92]. В последние годы особое внимание уделяется физическим способам воздействия на волокно [93].

Анализ научно-технической литературы [94-101] показывает, что одним из перспективных направлений модификации поверхности волокон признаются процессы, основанные на применении электрофизических влияний, как наиболее эффективные, экономичные и экологически безопасные. К таким процессам относится высоковольтный электрический импульсный разряд в жидкости, сопровождающийся возникновением ЭРНОК. Была доказана принципиальная возможность применения электроразрядного воздействия в технологических процессах промывки и крашения шерстяного волокна [70, 71, 102]. Установлено, что влияние действующих факторов ЭРНОК на шерсть во время промывки приводит к изменению ее физико-механических, технологических, сорбционных и химических свойств без существенного нарушения структуры кератина [110]. В связи с этим представляло интерес изучение эффективности применения предварительной электроразрядной обработки в качестве способа поверхностной модификации шерстяного волокна для сокращения потерь его механической прочности и снижения свойлачивания в процессе последующего пероксидного беления.

В процессе электроразрядной обработки шерсть подвергается одновременному физическому и химическому воздействию. Основными действующими факторами, оказывающими наиболее существенное влияние на процесс модификации шерстяных волокон, являются непосредственное воздействие электрогидравлического

удара, а также продуктов расщепления воды, образующихся в рабочей среде под действием кавитации [103].

Под действием гидравлических ударов, обусловленных импульсно возникающим высоким давлением в результате схлопывания кавитационных полостей, осуществляется сглаживание поверхности шерстяного волокна и изменение надмолекулярной и поровой структуры [112].

Представленные в научно-технической литературе [94, 103, 105, 106] данные, характеризующие химические превращения в воде при ее кавитационной обработке, свидетельствуют об изменении ее физико-химических свойств. Суммарную реакцию образования свободных радикалов и их рекомбинации в воде под влиянием кавитации представляют в следующем виде: $H_2O \Rightarrow H_2O^*, H^\bullet, OH^\bullet, H_2, HO_2^\bullet, H_2O_2$ [103]. Установлено, что под действием ЭРНОК происходит реструктуризация и активация молекул воды, образование свободных радикалов и продуктов их рекомбинации, увеличение рН и удельной электропроводности воды [107].

Таким образом, можно заключить, что кавитация активирует сложные физико-химические процессы в рабочей среде. Образование продуктов расщепления воды и их соединений сопровождается протеканием окислительно-восстановительных реакций. Мерой химической активности элементов в химических реакциях является окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Величина ОВП тесно взаимосвязана с характером изменения свойств обрабатываемого материала. Шерсть, обладающая сложной химической и физической структурой, очень чувствительна к действию окислителей и восстановителей, которые активно воздействуют, в первую очередь, на поверхность волокна, состояние которой определяет ее основные технологические и потребительские свойства.

В связи с вышеизложенным, интерес представляло исследование изменения ОВП рабочей среды в процессе электроразрядной обработки. Электроразрядной обработке подвергалась отстоянная

водопроводная вода на установке «Вега-6» при постоянных величинах напряжения и частоты импульсов с варьированием длительности воздействия. Динамика изменения ОВП в течение 180 с электроразрядной обработки представлена на рис. 3.1.

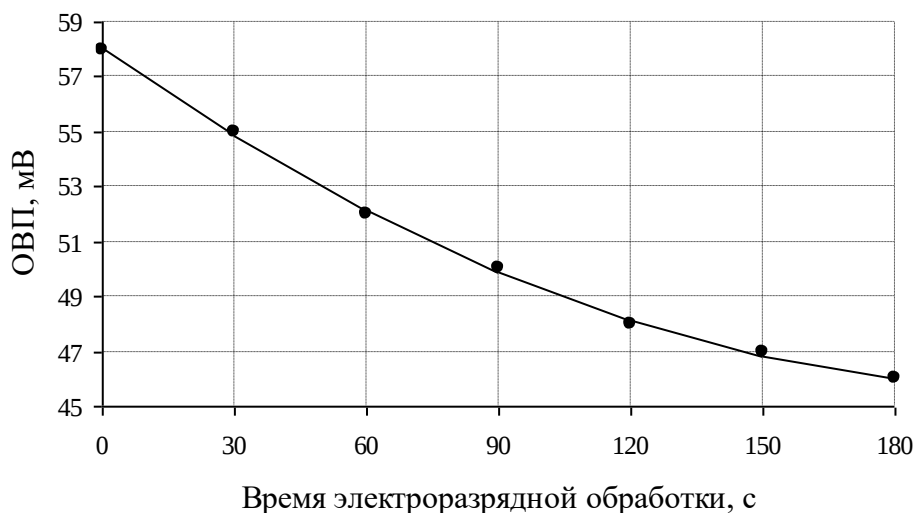


Рис. 3.1. Влияние длительности электроразрядной обработки на изменение ОВП воды:

$$y = 58,048 - 0,114x + 0,0003x^2, S = 0,1543; r = 0,9996.$$

Анализ представленных результатов (рис. 3.1) свидетельствует о снижении ОВП с увеличением длительности обработки, что согласуется с ранее установленными данными, согласно которым при электроразрядной обработке повышается рН среды. Так, за первую минуту обработки ОВП понижается на 10%. Далее наблюдается менее интенсивное изменение исследуемого показателя. За 3 мин. кавитационной обработки понижение ОВП составляет 21%. Очевидно, что снижение значений ОВП в процессе электроразрядной обработки воды обусловлено образованием атомов водорода и гидратированных электронов, которые являются активными восстановителями.

Химические процессы, происходящие в водной среде, после прекращения кавитационного воздействия наиболее сложны, поскольку в этот период вступают во взаимодействие разнообразные химические соединения, возникшие за всю стадию обработки.

Поэтому на следующем этапе работы было проведено исследование влияния последующей релаксации на ОВП воды, прошедшей электроразрядную обработку различной длительности. Экспериментальные результаты в виде графических зависимостей значения ОВП воды от времени релаксации представлены на рис. 3.2.

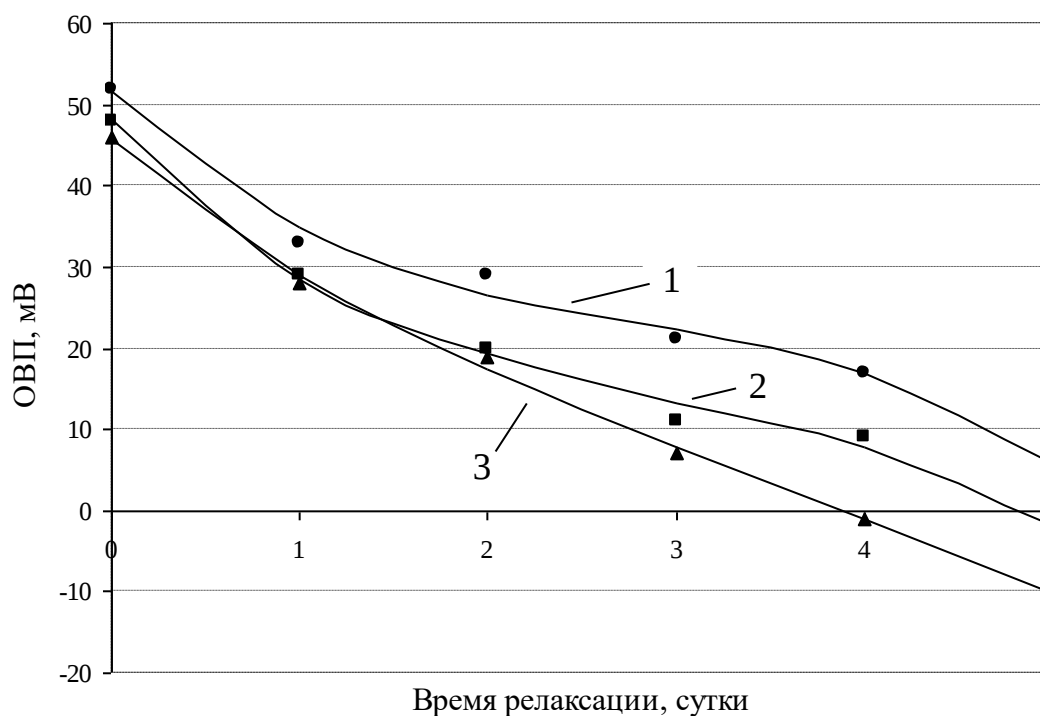


Рис. 3.2. Влияние времени релаксации на ОВП воды после электроразрядной обработки:

1 – электроразрядная обработка 60 с:

$$y = 51,532 - 22,652x + 6,687x^2 - 0,796x^3, \quad S = 2,3111, \quad r = 0,9957;$$

2 – электроразрядная обработка 120 с:

$$y = \frac{48,132 - 9,864x}{1 + 0,444x - 0,104x^2}, \quad S = 1,9170, \quad r = 0,9976;$$

3 – электроразрядная обработка 180 с:

$$y = \frac{45,790 - 11,758x}{1 + 0,199x - 0,028x^2}, \quad S = 1,5275, \quad r = 0,9989.$$

На графике (рис. 3.2) наблюдается наиболее интенсивное снижение ОВП за первые сутки после воздействия кавитации. Причем скорость изменения этого параметра возрастает с увеличением длительности кавитационного воздействия, что объясняется большей концентрацией активных частиц в воде. С

течением времени эта зависимость сохраняется. В целом стадия релаксации воды после воздействия ЭРНОК характеризуется большой длительностью протекания и понижением значений ОВП до отрицательных значений.

На основании полученных результатов исследования, можно заключить, что химические процессы, протекающие при электрогидравлическом воздействии на воду в процессе обработки шерстяного волокна, будут носить преимущественно восстановительный характер.

Реакции кератина, протекающие при электроразрядной обработке в водной среде, представляют особый интерес ввиду наличия большого количества цистиновых связей, особенно чувствительных к воздействию разнообразных восстановительных агентов. Однако в процессе электроразрядной обработки полностью разделить физическое и химическое воздействие на обрабатываемый материал невозможно, так как эффект модификации обусловлен одновременным воздействием электрогидравлического удара и химических процессов в воде. Предположительный механизм модификации шерстяного волокна в процессе его предварительной электроразрядной обработки, который учитывает комплексное влияние основных факторов ЭРНОК, изображен на рис. 3.3.

Дисульфидные связи $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2-$, образующиеся при окислении двух остатков цистеина, ковалентно связывают как две разные полипептидные цепи (рис. 3.3а), так и различные участки одной цепи, что приводит к образованию в ней петель (внутрицепное взаимодействие). Известно, что поперечные цистиновые мостики между полипептидными цепями восстанавливаются более легко, чем внутрицепные [8, 108, 109]. Для инициирования разрыва цистиновых мостиков достаточно небольшого количества восстановителя, так как, начавшись, эта реакция протекает по ступенчатому механизму.

Мы предполагаем, что под влиянием атомарного водорода, образующегося в воде при электроразрядной обработке шерстяного волокна, межпептидные дисульфидные связи расщепляются, и цистин переходит в цистеин (рис. 3.3б).

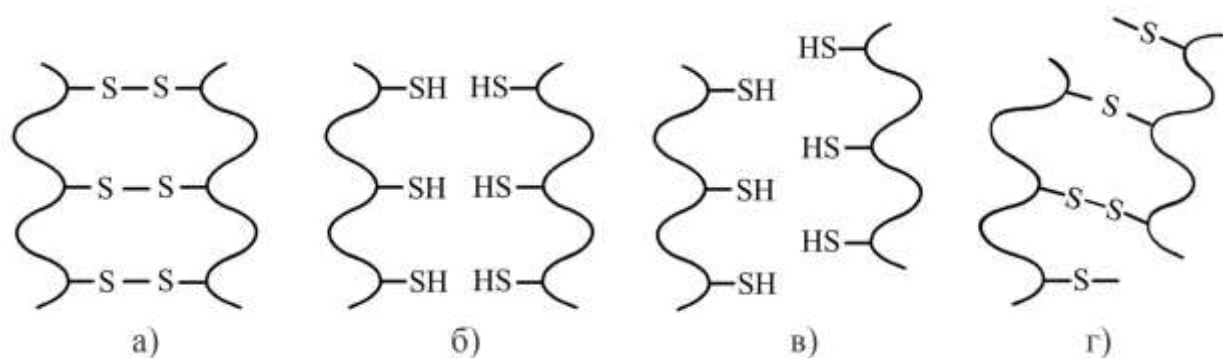


Рис. 3.3. Предположительный механизм модификации шерстяного волокна в процессе электроразрядной обработки:

- а) исходные полипептидные цепи;**
- б) восстановление дисульфидных связей;**
- в) перемещение полипептидных цепей;**
- г) образование новых поперечных связей между перемещенными полипептидными цепями.**

Кроме того, полипептидные цепи с восстановленными цистиновыми связями могут свободно передвигаться друг относительно друга под влиянием электрогидравлического удара (рис. 3.3в). Под действием окислителей, присутствующих в рабочей среде, сульфгидрильные группы цистеина могут легко окисляться вновь, образуя новые цистиновые связи. Кроме того, в условиях кавитационной обработки реакционноспособные SH-группы могут вступать в химические взаимодействия, образуя другие, более прочные поперечные лантиониновые связи $-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$ (рис. 3.3г).

Таким образом, можно заключить, что в процессе электроразрядной обработки при комплексном влиянии ЭРНОК будет происходить модификация дисульфидных связей кератина шерсти, что приведет к изменению его нативных свойств. Так образование новых поперечных связей в кератине приведет к увеличению прочности, повышению устойчивости к гидролизу, действию окислителей и восстановителей, а также снижению тенденции к свойлачиванию волокна.

Это обстоятельство позволяет предположить, что применение ЭРНОК в качестве метода предварительной модификации

шерстяного волокна будет способствовать улучшению его механических и технологических свойств в процессе последующего беления.

3.2. Изучение воздействия электроразрядной нелинейной объемной кавитации на поверхность шерстяного волокна

Известно, что большинство способов химической, физической и биологической модификации приводят к существенному снижению механической прочности шерсти вследствие повреждения кутикулы волокна [110, 111]. Кроме того, состояние кутикулы волокна в значительной мере определяет ряд важнейших технологических и потребительских свойств шерсти, таких как способность к свойлачиванию, смачиваемость водой и технологическими растворами, скорость диффузии красителей и др.

Особенности химических, а, следовательно, и технологических свойств целого шерстяного волокна и его гистологических элементов обуславливает различное содержание в них аминокислот. Определяющее значение занимают серосодержащие аминокислоты цистеин и цистин, участвующие в образовании дисульфидных связей, которые повышают прочностные характеристики шерстяных волокон и их химическую стойкость к воздействию различных реагентов [8, 9, 17].

Аминокислотный состав кутикулы, составляющей около 10% массы волокна, характеризуется наибольшим содержанием цистина [11, 17]. Клетки кутикулы также имеют высокое содержание цистеиновой кислоты, серина, пролина, глицина и валина.

Основная часть клеток кутикулы состоит из двух отдельных слоев: экзокутикулы и эндокутикулы, отличающихся содержанием цистина (рис. 3.4) [19, 112, 113].

Каждая клетка кутикулы окружена тонкой белковой мембраной – эпикутикулой, которая представляет собой защитный слой примерно 2-7 нм толщиной и составляет около 0,1% от общей массы волокна. Слой жирных кислот (F-слой), ковалентно связанных с

эпикутикулой, обуславливает гидрофобные свойства поверхности шерстяного волокна [114, 115]. Эпикутикула обладает высокой устойчивостью к действию химических реагентов, что объясняется существующим взаимодействием между липидами и белками.



Рис. 3.4. Схема строения кутикулы шерстяного волокна.

Непосредственно под поверхностной мембраной расположена экзокутикула, которая разделена на два подкомпонента: внешний А-слой, содержащий 35% цистина, и внутренний В-слой, содержащий 15% цистина. Таким образом, экзокутикула, на которую приходится около 60% всего кутикулярного слоя, характеризуется наибольшим содержанием серы, что обуславливает высокую плотностью сшивок пептидных цепей [8, 9]. Известно, что экзокутикула содержит одну поперечную связь на каждые пять аминокислотных остатков, что в два раза превышает плотность сшивок всего шерстяного волокна [11].

На основании выше изложенного, можно заключить, что определяющее значение в прочностных характеристиках шерстяного волокна имеет сохранность внешнего слоя экзокутикулы. Известно, что электроразрядная обработка приводит к сглаживанию поверхности шерстяного волокна без существенного разрушения структуры кутикулы [116].

В связи с этим представляло интерес выявить глубину воздействия ЭРНОК на поверхность шерстяного волокна путем исследования состояния защитного верхнего слоя кутикулы. Эпикутикула может быть определена как мембрана,

которая поднимается в виде пузырьков или мешочков вдоль шерстяного волокна, погруженного в хлорную воду. Это явление называется реакцией Аллвердена. При обработке шерстяного волокна хлорной водой под устойчивой мембраной эпикутикулы происходит растворение белков нижележащего А-слоя экзокутикулы. Реакции включают окисление дисульфидных связей цистина и расщепление пептидных связей в тирозиновых остатках [117]. В результате того, что образующиеся растворимые в воде пептидные фрагменты не способны диффундировать через полупроницаемую мембрану эпикутикулы, поглощается большое количество воды. Рост осмотического давления приводит к растяжению мембраны эпикутикулы наружу. Поскольку характерные для данной реакции пузырьки образуются только на внешней поверхности клеток кутикулы и не образуются на клетках кортекса, этот эксперимент может быть использован для изучения степени повреждения эпикутикулы [118].

Исследованию была подвергнута полутонкая шерсть после электроразрядной обработки в течение 180 с. Для сравнения в хлорной воде обрабатывали также химически модифицированное (хлорированное) волокно. Микроснимки образцов шерсти после обработки хлорной водой представлены на рис. 3.5.

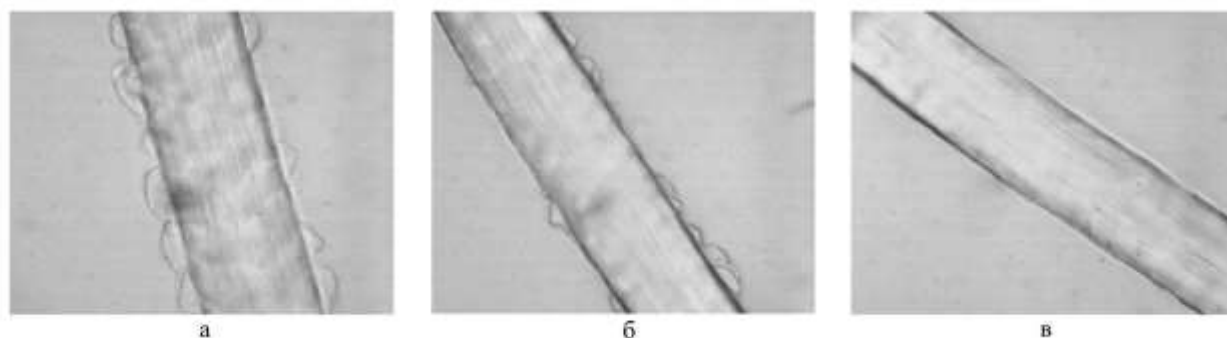


Рис. 3.5. Влияние способа модификации на повреждение эпикутикулы шерстяного волокна:
а) без обработки;
б) электроразрядная обработка;
в) хлорирование.

Исходное шерстяное волокно характеризуется целостностью кутикулярного слоя, поэтому дает положительную реакцию Аллвердена, выраженную в образовании регулярных и почти непрерывных пузырьков (рис. 3.5а).

Рис. 3.5б показывает образование характерных для данной реакции пузырьков на шерстяном волокне после электроразрядной обработки, что свидетельствует о сохранности значительной части эпикуткулы после воздействия ЭРНОК.

Чтобы получить пузырьки необходимо наличие высокой концентрации цистеина под эпикуткулой для образования растворимых остатков сульфоновой кислоты [117, 118]. Однако следует учитывать тот факт, что модификация дисульфидных связей может препятствовать образованию пузырьков, предположительно потому что хлорная вода не способна окислять более прочные поперечные связи до остатков сульфокислоты.

На рис. 3.5в для химически модифицированной шерсти реакция Аллвердена не наблюдается, что наглядно подтверждает удаление основной массы чешуек с поверхности волокна при хлорировании.

Установленный факт сохранности значительной части эпикуткулы в процессе электроразрядной обработки позволяет заключить, что воздействие ЭРНОК направлено преимущественно на разрушение гидрофобного липидного слоя, которое приводит к повышению смачиваемости шерстяного волокна.

Далее степень деструкции кутикулы модифицированной шерсти оценивали колористическими методами по сорбции основного метиленового голубого и по диазореакции Паули. Результаты зависимости интенсивности окраски шерсти от способа модификации волокна представлены в табл. 3.1.

Результаты крашения диазолом алым К (табл. 3.1) показывают, что после электроразрядной обработки интенсивность окраски значительно снижается по сравнению с исходным образцом, в отличие от интенсивности окраски волокна после хлорирования. Известно, что азокраситель образуется при взаимодействии диазосоединения с тирозином.

Таблица 3.1

**Влияние способа модификации на интенсивность окраски
шерстяного волокна специфическими красителями**

Способ модификации	Значения функции K/S	
	диазоль алый К	основной метиленовый голубой
Исходный образец	5,29	24,01
Электроразрядная обработка	2,205	6,609
Хлорирование	12,91	49

Результаты крашения диазоль алым К (табл. 3.1) показывают, что после электроразрядной обработки интенсивность окраски значительно снижается по сравнению с исходным образцом, в отличие от интенсивности окраски волокна после хлорирования. Известно, что азокраситель образуется при взаимодействии диазосоединения с тирозином.

Согласно литературным данным [8, 9, 17], наибольшее количество тирозина содержится в межклеточном веществе, отделяющем кутикулу от кортекса и окружающем, в свою очередь, каждую клетку кортекса. Таким образом, можно сделать вывод, что уменьшение интенсивности окраски после электроразрядной обработки обусловлено более плотным прилеганием чешуек к поверхности волокна, что препятствует протеканию реакции азокрасителя с тирозином клеточно-мембранного комплекса.

Данные о крашении метиленовым голубым (табл. 3.1) показывают снижение значения функции K/S образца после электроразрядной обработки по сравнению с исходным и хлорированным, что свидетельствует о сохранности коркового слоя модифицированного волокна. Снижение интенсивности окраски по сравнению с исходным образцом можно объяснить тем, что

уплотненный под действием ЭРНОК чешуйчатый слой препятствует прониканию реактива к кортексу.

Таким образом, по результатам проведенных исследований определено, что электроразрядная обработка затрагивает в основном поверхностный слой кутикулы, что свидетельствует об эффективности применения ЭРНОК в качестве метода предварительной модификации шерстяного волокна в процессе его беления.

3.3. Определение оптимальных параметров электроразрядной обработки шерстяного волокна в процессе модификации и перед белением

Условиями, определяющими форму и скорость протекания химических реакций, сопутствующих электрогидравлическому воздействию на обрабатываемую среду и помещенное в нее шерстяное волокно, могут выступать такие факторы, как характер и длительность действующих сил. Это свидетельствует о важности подбора оптимального режима работы электрогидравлических установок для различных стадий обработки шерстяного волокна.

Для определения наиболее эффективного режима электроразрядной обработки шерстяного волокна с целью его последующего беления, на наш взгляд, необходимо изучить влияние длительности воздействия ЭРНОК на физико-механические (белизна, относительная разрывная нагрузка, тонины извитость) и химические (растворимость в щелочи и МГР, окрашиваемость специфическими красителями) свойства шерсти, так как качество отбеленного шерстяного материала зависит от характеристик исходного волокна.

Поскольку шерстяное волокно характеризуется сложным гистологическим строением, то ЭРНОК в разной степени воздействует на шерсть различной тонины [119]. Кроме того, изучение процесса модификации, в том числе грубого волокна, представляет интерес, поскольку улучшение его физико-механических свойств позволит применять его для изготовления

высококачественных текстильных материалов. Поэтому определение оптимальных параметров электроразрядной обработки шерстяного волокна с целью его модификации перед белением осуществлялось как для полутонкой, так и для грубой шерсти.

3.3.1. Подбор оптимальных параметров электроразрядной обработки для модификации полутонкого шерстяного волокна. В качестве объекта исследования на данном этапе работы использовалась промытая по классической технологии полутонкая шерсть в виде ровницы, обладающая однородной структурой для получения воспроизводимых результатов. Электроразрядная обработка шерстяного волокна проводилась в водопроводной воде при температуре 25°C, модуле ванны 1:150 с варьированием длительности обработки от 30 до 300 с. Эффективность воздействия ЭРНОК на физико-механические свойства шерсти оценивали комплексно по показателям прироста белизны и относительной разрывной нагрузки.

На рис. 3.6 показано влияние длительности электроразрядной обработки на степень белизны промытой шерстяной ровницы.

Представленные данные (рис. 3.6) показывают, что электроразрядная обработка способствует повышению белизны исходного шерстяного волокна, обусловленному удалением с поверхности волокон остаточных жировосковых примесей, а также липидов мембран клеток кутикулы, которые придают волокну желтый оттенок. Максимальный прирост белизны с 32,5 до 37% наблюдается после 180 с обработки. По мере увеличения времени электроразрядной обработки до 300 с происходит некоторое снижение степени белизны, что можно объяснить ресорбцией остаточных загрязнений шерстяного волокна, удаленных в процессе обработки.

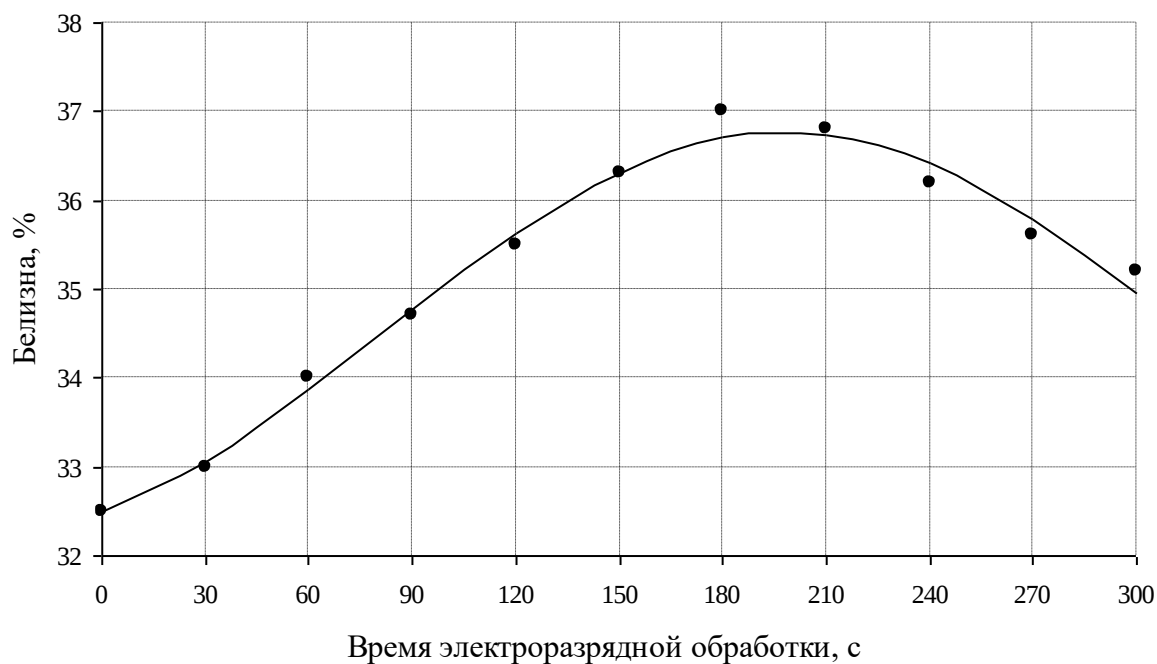


Рис. 3.6. Влияние длительности электроразрядной обработки на белизну полутонкого шерстяного волокна:

$$y = 34,520 + 2,256 \cdot \cos(0,013x - 2,675), S = 0,2000, r = 0,9936.$$

Кроме белизны важным показателем качества шерстяного волокна также является его прочность, которую можно оценить по показателю относительной разрывной нагрузки, растворимости в химических реагентах и по величине крашиваемости специфическими красителями. Зависимость относительной разрывной нагрузки шерстяного волокна от времени электроразрядной обработки показано на рис. 3.7.

Анализ данных рис. 3.7 показывает, что электроразрядная обработка приводит к увеличению механической прочности полутонкого шерстяного волокна, что свидетельствует о сохранности пептидных связей в главных цепях и образовании новых межмолекулярных связей в кератине. Максимальное увеличение относительной разрывной нагрузки на 13,5% наблюдается после 180 с обработки.

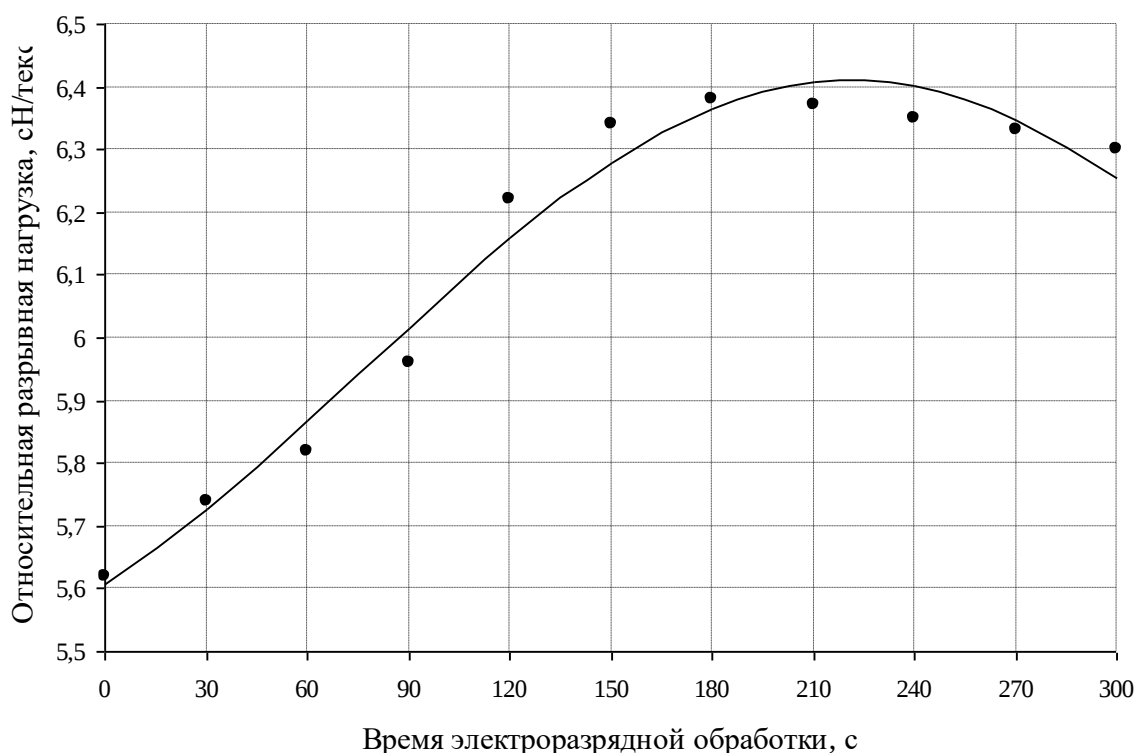


Рис. 3.7. Влияние длительности электроразрядной обработки на показатель относительной разрывной нагрузки полутонкого шерстяного волокна:

$$y = 5,948 + 0,462 \cdot \cos(0,011x - 2,394), S = 0,0534; r = 0,9879.$$

Поскольку сохранность шерстяного волокна является важной характеристикой модифицированной шерсти, на следующем этапе работы было проведено исследование степени повреждения волокна в динамике процесса модификации. Для оценки степени повреждения шерстяного волокна использовались методы, основанные на изменении растворимости кератина шерсти в растворах химических реагентов, а также способы с применением специфических красителей.

Растворимость шерстяного волокна в растворе едкого натра характеризует степень гидролиза основных полипептидных цепей. Влияние времени обработки на щелочную растворимость шерсти представлено на рис. 3.8.

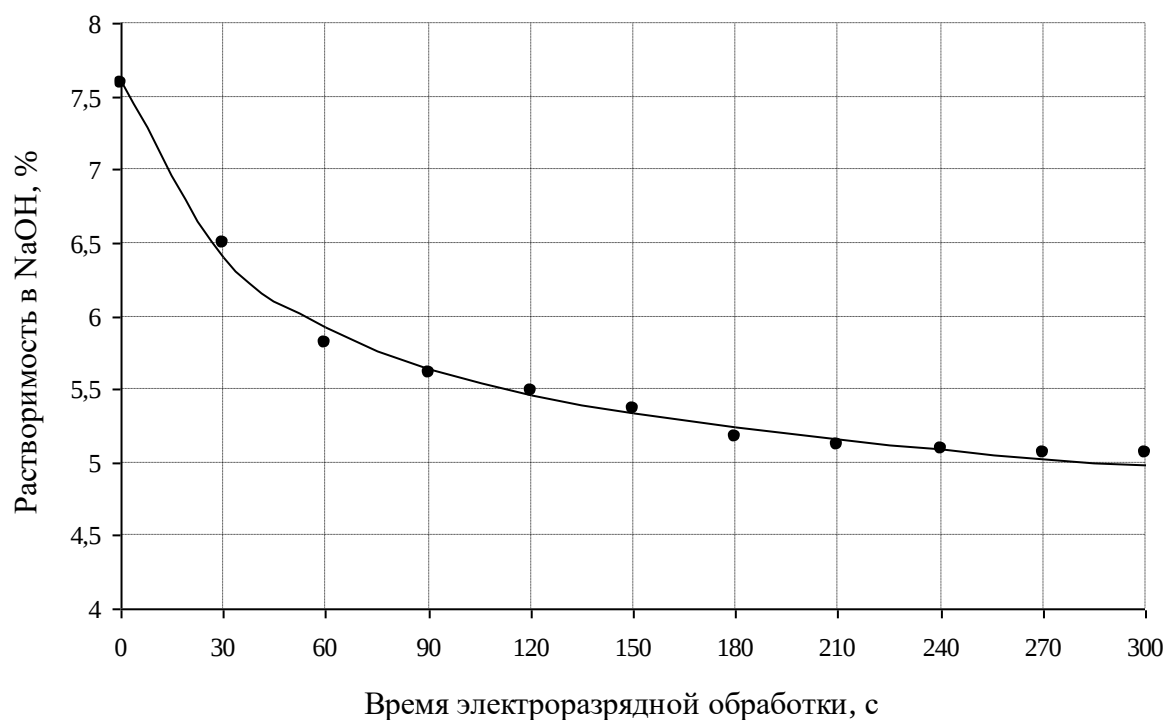


Рис. 3.8. Влияние длительности электроразрядной обработки на щелочную растворимость полутонкого шерстяного волокна:

$$y = \frac{7,603 + 0,123x}{1 + 0,025x + 0,000004x^2}, \quad S = 0,0707, \quad r = 0,9971.$$

Полученные экспериментальные данные (рис. 3.8) показывают, что электроразрядная обработка снижает щелочную растворимость шерсти, что свидетельствует о высокой устойчивости полипептидных цепей к гидролизу. Причиной повышения устойчивости кератина к действию щелочей является образование новых поперечных связей в процессе модификации согласно с предполагаемым механизмом воздействия ЭРНОК на шерсть рис. 3.3.

По растворимости шерстяного волокна в МГР можно судить о количестве поперечных связей в кератине. Однако необходимо учитывать чувствительность данного метода к факторам, не связанным с повреждением волокна. Зависимость растворимости шерсти в МГР от длительности электроразрядной обработки представлена на рис. 3.9.

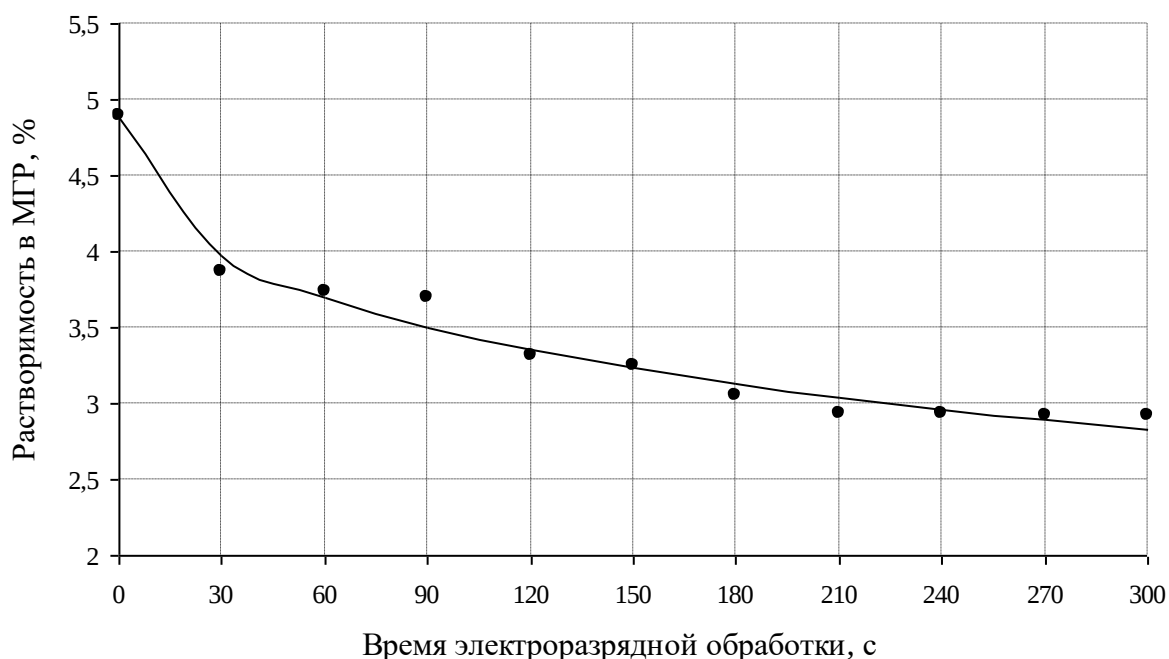
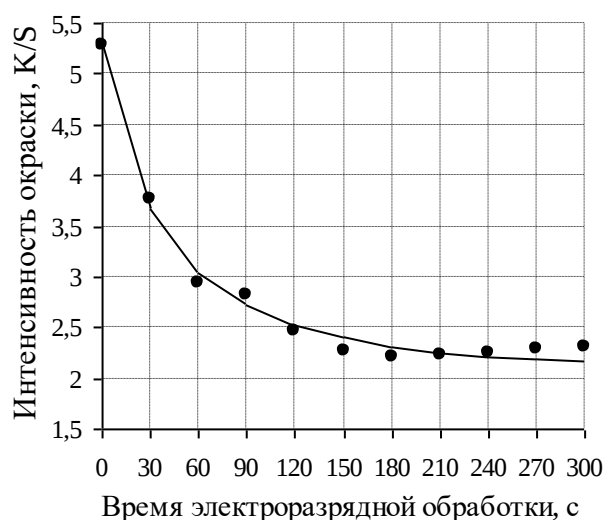


Рис. 3.9. Влияние длительности электроразрядной обработки на растворимость полутонкого шерстяного волокна в МГР:

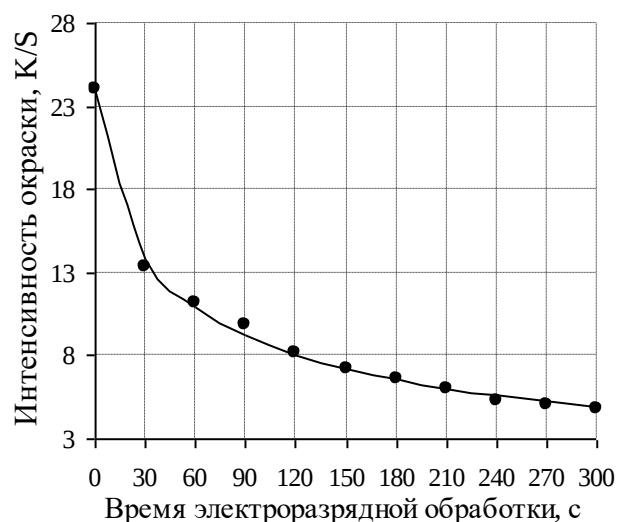
$$y = \frac{1}{0,205 + 0,008x^{0,501}}, S = 0,1028, r = 0,9885.$$

Результаты, представленные на рис. 3.9, показывают, что с увеличением времени обработки отмечается снижение растворимости шерсти, которое можно объяснить превращением части цистиновых связей в лантиониновые, которые не гидролизуются в МГР (рис. 3.3).

Исследование влияния модификации на степень повреждения шерстяного волокна осуществлялось также колористическими методами. Известно, что крашение шерсти диазолом алым К является косвенной оценкой степени повреждения чешуйчатого слоя волокна, а окрашивание основным метиленовым голубым – характеристикой степени повреждения коркового слоя волокна. Результаты влияния длительности электроразрядной обработки на величину накрашиваемости специфическими красителями представлены на рис. 3.10.



а)



б)

Рис. 3.10. Влияние длительности электроразрядной обработки на интенсивность окраски полутонкого шерстяного волокна:

а) диазолом алым К: $y = \frac{5,306 + 0,040x}{1 + 0,026x - 0,00001x^2}$, $S = 0,1175$, $r = 0,9947$;

б) метиленовым голубым: $y = \frac{1}{0,042 + 0,003x^{0,721}}$, $S = 0,3703$, $r = 0,9983$.

Результаты крашения диазолом алым К (рис. 3.10а) после электроразрядной обработки показывают, что в интервале времени от 30 до 180 с наблюдается снижение интенсивности окраски шерсти, что свидетельствует об уплотнении поверхностной структуры волокна. Более длительное воздействие ЭРНОК в течение 210-300 с не приводит к увеличению эффекта модификации.

В случае крашения метиленовым голубым (рис. 3.10б) значения функции K/S снижаются по сравнению с необработанным образцом во всем интервале времени электроразрядной обработки, что объясняется затруднением реакции основного красителя с кортексом вследствие уплотнения чешуйчатого слоя. Следует отметить, что после 180 с воздействия интенсивность окраски изменяется в меньшей степени.

Анализ результатов определения влияния длительности воздействия ЭРНОК на показатели белизны, относительной разрывной нагрузки, растворимости в NaOH и МГР, а также окрашиваемости специфическими красителями позволил

определить, что оптимальным временем, при котором достигается максимальное повышение показателей белизны и прочности, составляет 180 с.

В табл. 3.2 приведены результаты изменения физико-механических и химических свойств полутонкого шерстяного волокна до и после электроразрядной обработки в течение 180 с. Кроме того, были определены технологические свойства (тонины, извитость, свойлачивание) модифицированной полутонкой шерсти.

Таблица 3.2

Изменение физико-механических, химических и технологических свойств модифицированного полутонкого шерстяного волокна

Показатель		Волокно	
		исходное	модифицированное
Степень белизны, %		32,5	37
Относительная разрывная нагрузка, сН/текс		5,62	6,4
Растворимость в технологических растворах, %	NaOH	7,5	5,5
	МГР	4,9	3,1
Интенсивность окраски специфическими красителями, К/С	Диазоль алый К	5,29	2,205
	Основной метиленовый голубой	24,01	6,609
Средняя тонина, мкм		26,80	25,53
Извитость, %		15,45	18,30
Степень свойлачивания, г/см ³		0,109	0,088

Таким образом, установлено, что электроразрядная обработка в течение 180 с приводит к улучшению качества волокна: наблюдается повышение белизны и относительной разрывной нагрузки, снижение растворимости в гидроксиде натрия и МГР, а также интенсивности окраски диазолом алым К и метиленовым голубым. Также следует отметить, что при выбранных условиях электроразрядной обработки происходит улучшение технологических свойств полутонкой шерсти:

снижение свойлачивания и повышение извитости при незначительном уменьшении тонины волокна.

3.3.2. Подбор оптимальных параметров электроразрядной обработки для модификации грубого шерстяного волокна. Известно, что влияние ЭРНОК более выражено на грубой шерсти вследствие особенностей ее гистологического строения [102, 104, 119]. Исследованию подвергалась промытая грубая шерсть в виде ровницы. Электроразрядная обработка шерстяного волокна проводилась в водопроводной воде при температуре 25°C, модуле ванны 1:150 с варьированием длительности обработки от 30 до 180 с.

На рис. 3.11-3.14 представлены зависимости белизны, растворимости в щелочи и МГР, а также крашиваемости специфическими красителями от времени обработки.

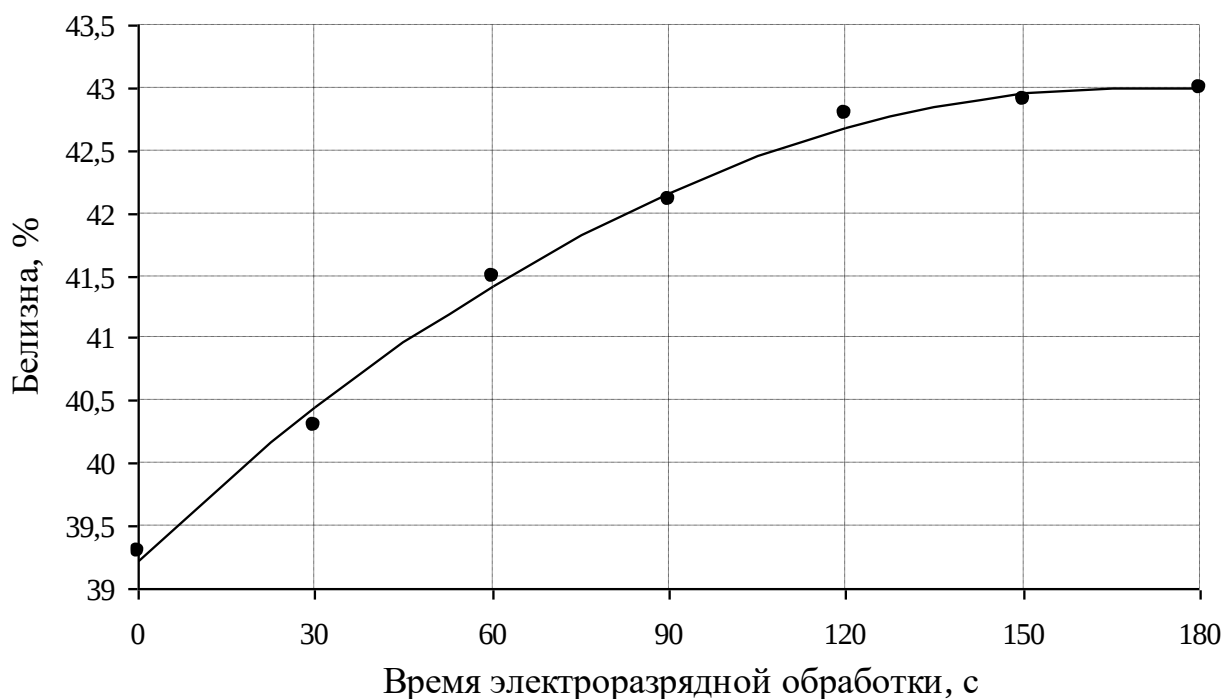


Рис. 3.11. Влияние длительности электроразрядной обработки на белизну грубого шерстяного волокна:

$$y = 39,231 + 0,044x - 0,0001x^2, S = 0,1160, r = 0,9978.$$

Результаты, представленные на рис. 3.11, свидетельствуют о том, что ЭРНОК оказывает положительное влияние на степень белизны грубого шерстяного волокна. За 180 с обработки исследуемый показатель повышается с 39,3% до 43%.

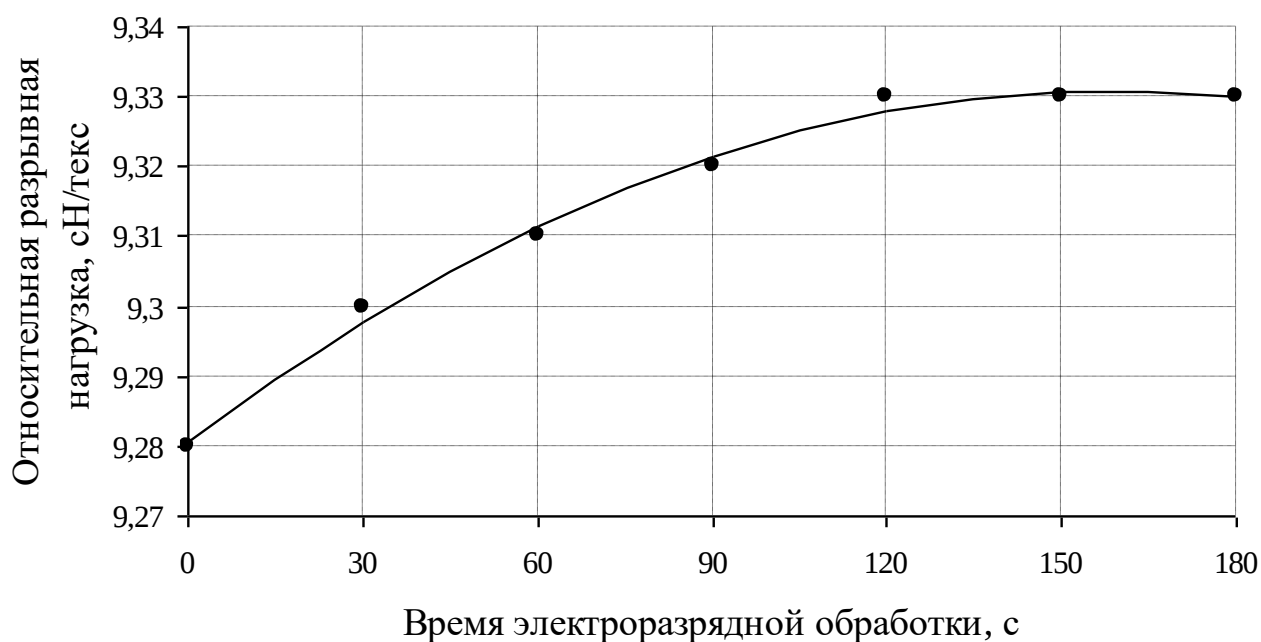
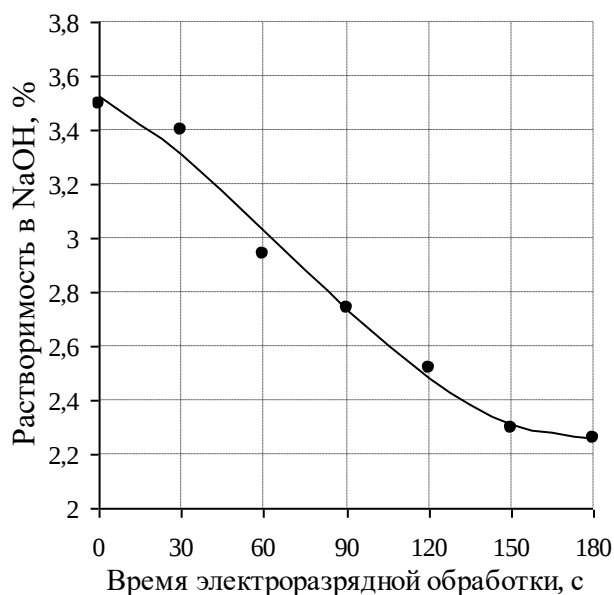


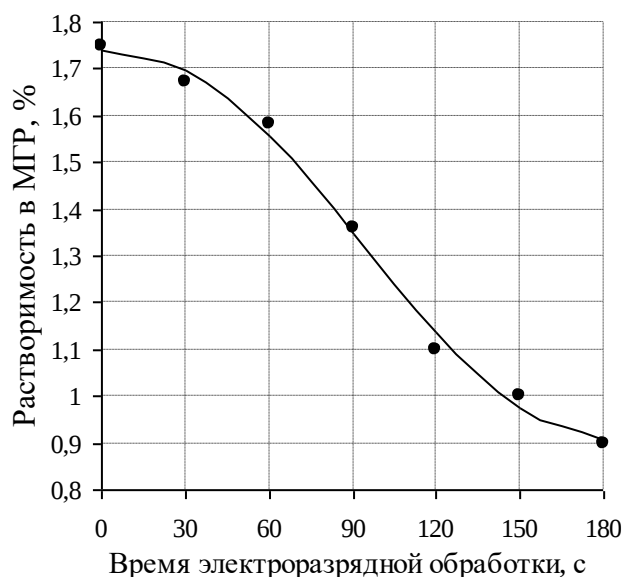
Рис. 3.12. Влияние длительности электроразрядной обработки на относительную разрывную нагрузку грубого шерстяного волокна:

$$y = 9,281 + 0,0006x - 0,000002x^2, S = 0,0019, r = 0,9967.$$

Анализ данных рис. 3.12 показывает, что электроразрядная обработка приводит к повышению механической прочности грубого шерстяного волокна. Следует отметить, что под воздействием ЭРНОК относительная разрывная нагрузка грубого волокна изменяется менее интенсивно, по сравнению результатами аналогичного исследования на полутонкой шерсти, при этом максимальное повышение данного показателя достигается за 120 с обработки.



а)



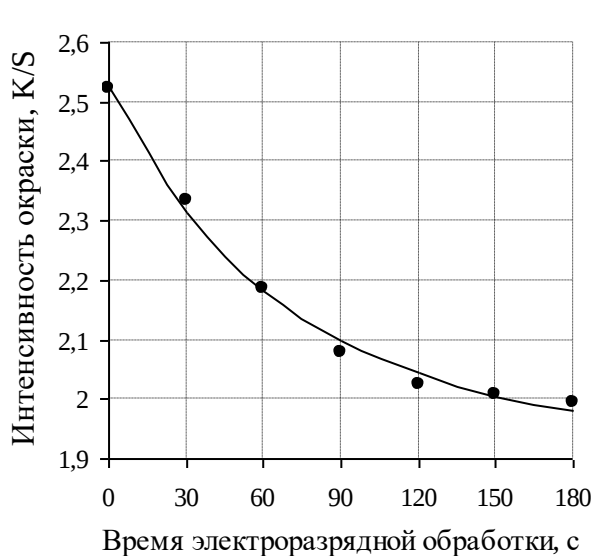
б)

Рис. 3.13. Влияние длительности электролизной обработки на растворимость грубого шерстяного волокна в химических реагентах:

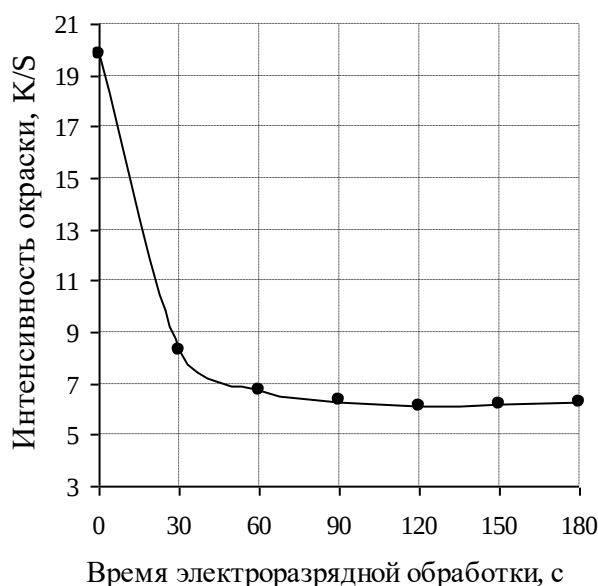
а) NaOH: $y = 2,959 + 0,698 \cdot \cos(0,014x + 0,617)$, $S = 0,0785$, $r = 0,9938$;

б) МГР: $y = 1,324 + 0,418 \cdot \cos(0,017x + -0,064)$, $S = 0,0350$, $r = 0,9974$.

Представленные на рис. 3.13 данные свидетельствуют о том, что электролизная обработка грубого шерстяного волокна способствует снижению степени гидролиза основных полипептидных цепей кератина за счет образования более прочных поперечных связей, что согласуется с результатами исследований, проведенных на полутонкой шерсти.



а)



б)

Рис. 3.14. Влияние длительности электроразрядной обработки на крашиваемость грубого шерстяного волокна специфическими красителями:

а) диазоль алый К: $y = \frac{1,918}{1 - 0,241e^{0,011x}}$, $S = 0,0160$, $r = 0,9978$;

б) метиленовый голубой: $y = \frac{19,850 + 0,387x}{1 + 0,097x - 0,0001x^2}$, $S = 0,0734$, $r = 0,9999$.

Результаты крашения специфическими красителями (рис. 3.14), свидетельствующие об уменьшении интенсивности полученных окрасок с увеличением времени электроразрядной обработки, подтверждают сохранность кутикулы и кортекса шерстяного волокна. Необходимо отметить, что в случае крашения диазолом алым К после 120 с воздействия ЭРНОК наблюдается незначительное изменение значения функции K/S, а при крашении метиленовым голубым – после 60 с. Таким образом, можно заключить, что уплотнение поверхности грубого шерстяного происходит за более короткое время обработки по сравнению с полутонкой шерстью.

Комплексный анализ результатов исследования влияния продолжительности воздействия ЭРНОК на основные показатели качества грубого шерстяного волокна позволяет заключить, что необходимый эффект модификации, обеспечивающий максимальное

повышение белизны и прочности, достигается уже за 120 с обработки.

В табл. 3.3 представлены результаты изменения физико-механических, химических и технологических свойств грубого шерстяного волокна до и после электроразрядной обработки в течение 120 с.

Таблица 3.3

Изменение физико-механических, химических и технологических свойств модифицированного грубого шерстяного волокна

Показатель		Волокно			
		непигментированное		пигментированное	
		исходное	модифицированное	исходное	модифицированное
Степень белизны, %		39,3	43	10,8	11
Относительная разрывная нагрузка, сН/текс		9,28	9,33	8,16	8,22
Растворимость в технологических растворах, %	NaOH	3,5	2,26	3,55	2,30
	МГР	1,75	0,9	1,07	0,58
Интенсивность окраски специфическим и красителями, K/S	диазольный К	2,521	1,993	—	—
	основной метиленовый голубой	19,85	6,281	—	—
Средняя тонины, мкм		36,1	34,3	31,5	29,6
Извитость, %		3,30	7,56	11,11	15,66
Степень свойлачивания, г/см ³		0,185	0,171	0,194	0,180

Таким образом, на основании комплексного анализа результатов исследования (табл. 3.2, 3.3) влияния продолжительности действия ЕРНОК на физико-механические и химические свойства шерсти

различной тонины установлено, что оптимальное время предыдущей электроразрядной обработки, который обеспечивает максимальное повышение белизны и прочности, для полутонкого волокна составляет 180 с, для грубого – 120 с .

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 3

1. На основании теоретического изучения процессов, происходящих во время электроразрядной обработки, выдвинуто предположение, что комплексное влияние электрогидравлического удара и продуктов расщепления воды позволит осуществлять предварительную модификацию шерстяного волокна в процессе его беления с целью улучшения его технологических и эксплуатационных свойств.

2. Установлено, что ОВП рабочей среды снижается с 58 до 46 мВ за 180 с электроразрядной обработки. Причем тенденция к снижению ОВП сохраняется после прекращения воздействия. Поэтому химические процессы, протекающие во время электроразрядной обработки волокна, будут носить преимущественно восстановительный характер.

3. Предложен механизм модификации шерстяного волокна в процессе его предварительной электроразрядной обработки, обусловленный одновременным воздействием электрогидравлического удара и активных частиц, возникающих в ходе расщепления воды, который заключается в восстановлении и реокислении дисульфидных связей кератина шерсти. Образование новых ковалентных связей между полипептидными цепями приводит к увеличению прочности, повышению устойчивости к гидролизу, а также снижению свойлачивания шерстяного волокна в процессе обработки и эксплуатации готовых изделий.

4. В результате исследования воздействия электроразрядной обработки на поверхность шерстяного волокна с помощью реакции Аллвердена установлено, что ЭРНОК направленно воздействует на гидрофобный липидный слой эпикутикулы, не затрагивая при этом

более глубокие слои субстрата, что согласуется с результатами, полученными при крашении специфическими красителями. Сохранность основной части кутикулы модифицированного волокна обеспечит высокие прочностные характеристики отбеленной шерсти.

5. Комплексный анализ результатов исследования влияния длительности воздействия ЭРНОК на физико-механические (белизну, относительную разрывную нагрузку), химические (растворимость в щелочи и мочевино-гидросульфитном реагенте, крашиваемость специфическими красителями) и технологические (тонины, извитость, свойлачивание) свойства шерсти позволяет заключить, что оптимальное время предварительной электроразрядной обработки для полутонкого шерстяного волокна составляет 180 с, для грубого – 120 с.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Wool market reports. Режим доступа:
http://www.wool.ca/Wool_Market_Reports.
2. Кучеренко Т. Ринок вовни. Режим доступа:
<http://www.propozitsiya.com/?page=149&itemid=2217&number=71>.
3. Динамика производства шерсти в Украине. Режим доступа:
<http://liberal.in.ua/statistika/selskoe-chozyaystvo-tsifri-i-fakii.html>.
4. Тваринництво України. Режим доступа:
<http://www.ukrstat.org>.
5. Вівчарство України / [за ред. В.П. Бурката]. – К.: Аграрна наука, 2006. – 616 с.
6. Абонеев В.В., Скорых Л.Н., Абонеев Д.В. Приемы и методы повышения конкурентоспособности товарного овцеводства: монография. – Ставрополь, 2011. – 337 с.
7. Разумеев К.Э. Уникальные свойства шерсти / К.Э. Разумеев // Текстильная промышленность. – 2002. – №11. – С. 8-10.
8. Новорадовская Т.С. Химия и химическая технология шерсти / Т.С. Новорадовская, С.Ф. Садова. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 200 с.
9. Александер П. Физика и химия шерсти / П. Александер, Р.Ф. Хадсон; [пер. англ. К.К. Лупандина, В.М. Бутовича; под ред. А.И. Матецкого, Х.Л.Зайдес]. – М.: Государственное научно-техническое издательство литературы по легкой промышленности, 1958. – 392 с.
10. Садов Ф.И. Химическая технология волокнистых материалов / Ф.И. Садов, М.В. Корчагин, А.И. Матецкий. – М.: Легкая индустрия, 1986. – 784 с.
11. Lewin M. Handbook of fiber chemistry / M. Lewin, E.M. Pears. – New York: Marsell Dekker, 1998. – 1024 p.
12. 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.

13. Херл Д.В.С. Структура волокон / Д.В.С. Херл, Р.Х. Петерс; [пер. с англ. Н.В. Михайлова]. – М.: Химия, 1969. – 400 с.
14. Rigby B.J. The structure of the wool fibre / B.J. Rigby // Wool technology and sheep breeding. – 1960. – Vol. 7. – P. 47-51.
15. Bradbury J.H. Advances in Protein Chemistry / J.H. Bradbury. – New York: Academic Press, 1973. – 111 p.
16. Lewis D.M. The structure of the wool / D.M. Lewis // Wool dyeing, Society of Dyers and Colourists. – Bradford, 1992. – P. 5-45.
17. Asquith R.S. Chemistry of natural protein fibers / R.S. Asquith. – New York-London: Plenum Press, 1977. – 417 p.
18. 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.
19. 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. – 22 p.
20. 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.
21. Makinson K.R. Shrinkproofung of wool / K.R. Makinson. – New York: Marsel Dekker Inc., 1979. – 379 p.
22. Leeder J.D. The Cell Membrane Complex and its Influence on the Properties of Wool Fibre / Leeder J.D. // Wool science review. – 1986. – №63. – P. 3.
23. Бриттон Г. Биохимия природных пигментов / Г. Бриттон; [пер. с англ. В.Д. Цыдендамбаева] – М.: Мир, 1986. – 422 с.
24. Watt A.R. The supramolecular structure of melanin / A.R. Watt, J.P. Bothma, P. Meredith // Soft Matter. – 2009. – № 19, v. 5. – P. 3754-3760.
25. Wang H. Internal structure and pigment granules in colored alpaca fibers / H. Wang, X. Liu, X. Wang // Fibers and Polymers. – 2005. – №3, v.6. – P. 263-268.

26. Ozeki H. Chemical characterization of melanins in sheep wool and human hair / H. Ozeki, S. Ito, K. Wakamatsu // *Pigment Cell Res.* – 1996. – №2, v. 9. – P. 7-51.
27. Ozeki H. Spectrophotometric characterization of eumelanin and pheomelanin in hair / H. Ozeki, S. Ito, K. Wakamatsu, A.J. Thody // *Pigment Cell Res.* – 1996. – №5, v. 9. – P. 70-265.
28. Patent EP 1 073 418 B1, Int Cl.: A61K 9/127. Aqueous composition comprising active ingredients for the de-pigmentation of the skin / J. Kenneth (US), N. Broomfield (US), P.A. Boulder (US), G. Blume (DE), E. Teichmüller (DE); Proprietors Univera Pharmaceuticals, Inc. Broomfield, CO 80021 (US); ROVI GmbH 36381 Schlüchtern (DE). – № 99917541.7; Date of filing: 15.04.1999.
29. Кричевский Г.Е. Теория и практика подготовки текстильных материалов / Г.Е. Кричевский, В.А. Никитков. – М: Легпромиздат, 1989. – 208 с.
30. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Учебник для ВУЗов в 3 т. – М.:2001. – Т. 1. – 540 с.
31. Шиканова И.А. Технология отделки шерстяных тканей / Шиканова И.А. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 352 с.
32. Karmakar S.R. Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles / Karmakar S.R. – Amsterdam: Elsevier Science, 1999. – P.498.
33. Choudhury A.K.R. Textile Preparation and Dyeing / A.K.R. Choudhury. – USA: Science Publishers, 2006. – P. 834.
34. Lewis D.M. The coloration of wool and other keratin fibers / D.M. Lewis, J.A. Rippon. – UK: Society of Dyers and Colourists, 2013. – P. 464.
35. Arifoglu M. Reaction of thiourea with hydrogen peroxide: ¹³C NMR studies of an oxidative/reductive bleaching process / M. Arifoglu, W.N. Marmer, R. Dudley // *Textile Research Journal.* – 1992. – №2, v.62. – P. 94-100.

36. Yilmazer D. Bleaching of wool with sodium borohydride / D. Yilmazer, M. Kanik // Journal of Engineered Fibers and Fabrics. – 2009. – №3, v. 4. – P. 45-50.
37. Patent US 5264001 A. Int. Cl.: D06L 3/02; D06L 3/00, D06M 11/00; D06M 13/322. Sequential oxidative/reductive bleaching and dyeing in a multi-component single liquor system / M. Arifoglu (US), W. N. Marmer (US); Assignee: The United States Of America As Represented By The Secretary Of Agriculture. – № 5.264.001; Date of filing: May 9, 1991.
38. Montazer M. Depigmentation of Pigmented Wool / M. Montazer, M. Zargaran, A. Rahimi // Textile Research Journal. – 2009. – №3, v. 79. – P. 261-267.
39. Korotowski W. Bleaching of melanin pigments / W. Korotowski, T. Sarna // The Journal of Biological Chemistry. – 1990. – №21, v. 265. – P. 12410-12416.
40. Arifoglu M. Sequential Oxidative and Reductive Bleaching of Stained and Pigmented Wool in a Single Bath / M. Arifoglu, W.N Marmer // Textile Research Journal. – 1990. – №9, vol. 60. – P. 549-554.
41. Bereck A. Bleaching of Pigmented Speciality Animal Fibres and Wool / A. Bereck // Review of Progress in Coloration. – 1994. – №1, v. 24. – P. 17-25.
42. Khishigsuren A. Effects of Ferrous Mordanting on Bleaching of Camel Hair / A. Khishigsuren, M. Nakajima, M. Takahashi // Textile research journal. – 2001. – №6, v. 71. – P. 3-22.
43. Oh K. Effect of mordant bleaching on the optical and mechanical properties of black human hair / K. Oh, M. Park, T. Kang // Journal of the Society of Dyers and Colourists. – 1997. – №9, v. 113. – P. 243-249.
44. Patent US 3350160 A. Int. Cl.: D06B3/02. Continuous process for bleaching pigmented keratinous fibers / D.A. Eleanor (US), A.M. Sookne (US); Assignee: Gillette Res Inst Inc. – №3.350.160; Date of filing: 08.25.1964.

45. Кричевский Г.Е. Прошлое, настоящее и будущее биотехнологий в отделке текстильных материалов и смежных отраслях // Текстильная химия. – 1998. – № 2. – С. 41-57.
46. Das T. Enzyme treatment of wool and specialty hair fibers / T. Das, G.N Ramaswamy // Textile Research Journal. – 2006. – №2, v.76. – P. 126-133.
47. Ammayappan L. Application of Enzyme on Woolen Products for Its Value Addition: An Overview / L. Ammayappan // Journal of textile and apparel, technology and management. – 2013. – №3, v. 8. – P. 1-12.
48. Cegarra J. Wool bleaching with hydroge peroxide in the presence of enzymes / J. Cegarra, J. Gacen, D. Cayuela, A. Bernades // Tintoria. – 1995.– №1, v. 92. – P. 32-36.
49. Jovancic P. Shrinkage properties of peroxide-enzyme-biopolymer treated wool / P. Jovanci, D. Joci, R. Molina, M.R. Julia, P. Erra // Textile Research Journal. – 2001. – №11, v. 71. – P. 948-953.
50. Levene R. Enzyme-enhanced bleaching of wool / R. Levene // Journal of the Society of Dyers and Colourists. – 1997. – №7-8, v. 113. – P. 206-210.
51. ShanY. Research on wool bleaching with hydrogen peroxide and catalyzing with enzyme / Y. Shan, Y.K. Hua, R.Y Zhu // Journal of Tianjin Institute of Textile Science and Technology. – 2001. – №1, v. 20. – P. 14-17.
52. Johnson N.A.G. Advances in wool technology / N.A.G. Johnson, I.M. Russell. – Cambridge: Woodhead, 2009. – P. 368.
53. Launer H.F. Photobleaching of Wool Regardless of Yellowness Cause / H.F. Launer // Textile Research Journal. – 1971. – №3, v. 41. – P. 211-214.
54. Patent US 5595572 A. Int. Cl.: D06P 5/20 (20060101), D06M 23/16 (20060101), D06M 23/00 (20060101), D06M 10/00 (20060101). Wool and wool-blend fabric treatment / K.R. Millington (AU); Assignee: The Commonwealth of Australia Commonwealth Scientific and Industrial (Campbell, AU). – № 5.595.572; Date of filing: August 16, 1995.

55. Montazer M. Photo bleaching of wool using nano TiO₂ under daylight irradiation / M Montazer, S Morshedi // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – №1, v. 20. – P.83-90.

56. McNeil S.J. Ultrasound for wool dyeing and finishing / S.J. McNeil, R.A. McCall // Ultrasonics Sonochemistry. – 2011. – №1, v. 18. – P. 401-406.

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

58. Kan C.W. Plasma technology in wool / C.W. Kan, C.W.M. Yuen // Textile Progress. – 2007. – № 3, v. 39. – P. 121-187.

59. 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.

60. Кармайк М. Изменение строения шерстяных волокон при плазменной обработке / М. Кармайк, М. Чекою // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 1999. – № 1. – С. 13-15.

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

62. 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.

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

64. 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.

65. Кардашев Г.А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г.А. Кардашев. – М.: Химия, 1990. – 208 с.
66. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности / Л.А. Юткин. – Л.: Машиностроение, 1986. – 253 с.
67. 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. – Николаев, 2005. – 189 с.
68. Краснянская О.Н. Разработка ресурсосберегающей технологии котонирования льняных волокон: дис. ... канд. техн. наук: 05.19.03 / Краснянская Ольга Николаевна. – Херсон, 2004. – 132 с.
69. Пат. 38562. UA, МПК (2006), D01C 3/00. Спосіб очищення овечої вовни / Ю.Г. Сарібекова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников (Україна). – №u200809732; Заявл. 25.07.2008; Опубл. 12.01.2009, Бюл. №1 – 4 с.
70. Ермолаева А.В. Интенсификация первичной обработки шерсти на основе метода электроразрядной нелинейной объемной кавитации / А.В. Ермолаева, Ю.Г. Сарибекова // Вестник Херсонского национального технического университета. – 2006. – №3(26). – С. 50-53.
71. 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.
72. Шерсть полутонкая и полугрубая однородная мытая сортированная. Технические условия ГОСТ 6614-84. – М.: Издательство стандартов, 1984. – 15 с.
73. Шерсть полугрубая и грубая неоднородная мытая сортированная. Технические условия: ГОСТ 26588-85. – М.: Издательство стандартов, 1985. – 19 с.

74. Крикунова К.Ф. Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий / К.Ф. Крикунова, И.В. Крикунова. – М.: Легпромбытиздат, 1989. – 254 с.
75. Гусев В.П. Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий / В.П. Гусев, К.Ф. Крикунова. – М.: Легкая индустрия, 1974. – 352 с.
76. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б.И. Степанов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.
77. Бородкин В.Ф. Химия красителей / В.Ф. Бородкин. – М.: Химия, 1981. – 248 с.
78. 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.
79. Шерсть натуральная сортированная. Правила приемки и методы отбора проб: ГОСТ 20576-88. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 6 с.
80. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М.: Легкая индустрия, 1976. – 352 с.
81. Лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов: [под ред. Ф.И. Садова]. – М.: Гизлегпром, 1963. – 428 с.
82. Материалы текстильные. Метод определения белизны: ГОСТ 18054-72 (ISO 105-J02:1987). – М.: Издательство стандартов, 1982. – 13 с.
83. Шерсть. Методы определения разрывной нагрузки: ГОСТ 20269-93. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 11 с.
84. Шерсть натуральная. Методы определения тонины: ГОСТ 17514-93. – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1993. – 18 с.

85. Волокно и жгут химические. Методы определения извитости: ГОСТ 13411-90. – М.: Издательство стандартов, 1990. – 8 с.
86. Неченина Т.В. Методические рекомендации по изучению качества шерсти / Т.В. Неченина, Б.С. Кулаков, В.В. Калинин. – М.: ВАСХНИЛ, 1985. – 75 с.
87. Методы исследования в текстильной химии: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М.: 1993. – 401 с.
88. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: монография. – М.: Высшая школа, 1978. – 320 с.
89. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента / Л.З. Румшинский. – М.: Наука, 1971. – 192 с.
90. 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.
91. Сафонов В.В. Основные тенденции развития технологической отделки текстильных материалов / В.В. Сафонов // Текстильная промышленность. – 2001. – №5. – С. 23-26.
92. Grosvenor A. Protein Fibre Surface Modification / J. Dyer, A. Grosvenor // Natural Dyes. Monograph: edited by E. Akcakoca Kumbasar. – 2011. – 132 p. (P. 111-124).
93. Ammayappan L. Eco-friendly surface modifications of wool fiber for its improved functionality: an overview / L. Ammayappan // Asian journal of textile. – 2013. – №1, v. 3. – P. 15-28.
94. Электрический разряд в жидкости и его применение: [под ред. Г.А. Гулого]. – К.: Наукова думка, 1977. – 176 с.
95. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах: монографія. – Тернопіль: видавництво Тернопільського державного технічного університету ім. Івана Пулюя, 2009. – 224 с.

96. Приймак О.В. Енергоресурсозберігаючі рідинні технології обробки текстильних матеріалів на основі теплових, електричних та магнітних методів: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня док-ра техн. наук: 05.18.19. – Херсон, 2009. – 44 с.

97. Малюшевский П.П. Применение электрогидравлического эффекта в промышленности / П.П. Малюшевский. – К.: УкрНИИНТИ, 1977. – 20 с.

98. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии / П.П. Малюшевский. – К.: Наукова думка, 1983. – 272 с.

99. Малюшевский П.П. Электрический взрыв в химико-технологических процессах (часть 1) / П.П. Малюшевский, А.Н. Ющишина // Электронная обработка материалов. – 2001. – №4. – С. 58-72.

100. Малюшевский П.П. Электрический взрыв в химико-технологических процессах (часть 2) / П.П. Малюшевский, А.Н. Ющишина // Электронная обработка материалов. – 2001. – №5. – С. 51-70.

101. Кoryтов В.А. Применение электрического разряда в воде для интенсификации процессов обработки материалов давлением / В.А. Кoryтов, П.П. Малюшевский // Импульсные методы обработки материалов. – Минск: Наука и техника, 1977. – С. 80-86.

102. Сарибекова Ю.Г. Влияние электрогидравлического эффекта на поверхность волокна в процессе первичной подготовки шерсти / Ю.Г. Сарибекова, А.В. Ермолаева // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – №6. – С. 160-162.

103. Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей / В.Я. Ушаков. – Томск: Издательство Томского университета, 1975. – 256 с.

104. Сарибекова Ю.Г. Дослідження порової структури вовни, підготовленої за допомогою методу електророзрядної нелінійної об'ємної кавітації / Ю.Г. Сарибекова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников, Б.М. Злотенко, О.А. Матвієнко // Вісник КНУТД. – 2008. – №6(44). – С. 63-66.

105. Волков В.И. Механохимические преобразования воды в высокоградиентных потоках / В.И. Волков, В.Н. Беккер, И.Б. Катраков, Е.Р. Кирколуп, М.Г. Иванов // Известия Алтайского государственного университета. – 2007. – № 3(55). – С. 63-70.
106. Наугольных К.А. Электрические разряды в воде / К.А. Наугольных, Н.А. Рой. – М.: Наука, 1971. – 155 с.
107. Семешко О.Я. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на изменение свойств воды / О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарибекова, О.А. Семенченко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. №1. – С. 69-74.
108. Торчинский Ю.М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков / Ю.М. Торчинский. – М.: Наука, 1971. – 225 с.
109. Химические реакции полимеров: [под ред. Е. Феттеса] – М.: Мир, 1967. – Т. 1. – 500 с.
110. Садова С.Ф. Влияние различных физических воздействий на поверхность шерстяного волокна / С.Ф. Садова, В.Н. Василец // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 1992. – №1. – С.57-60.
111. Bahi A. Surface characterization of chemically modified wool / A. Bahi, J.T. Jones, C.M. Carr, R.V. Ulijn, J. Shao // Textile Research Journal. – 2007. – №12, v. 77. – P. 937-945.
112. 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.
113. Bradbury J.H. Structure of cuticle / J.H. Bradbury, J.D. Leeder // Australian Journal of Biological Sciences. – 1970. – №4, v. 23. – P. 843-854.
114. Negri A.P. A model for the surface of keratin fibers / A.P. Negri, H.J. Cornell, D.E. Rivett // Textile research journal. – 1993. – №2, v. 63. – P. 109-115.
115. Baba T. Changes in the covalently bound surface lipid layer of damaged wood fibers and their effects on surface properties / T. Baba,

N. Nagasawa, H. Ito, O. Yaida, T. Miyamoto // Textile Research Journal. – 2001. – №4, v. 71. – P. 308-312.

116. Саробекова Ю.Г. Исследование свойств модифицированных шерстяных текстильных материалов / Ю.Г. Саробекова, О.Я. Семешко, Г.С. Саробеков // Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины. – 2012. – №2 (20). – С. 102-106.

117. Analytical methods for a textile laboratory: [edited by J.W. Weaver]. – Research Triangle Park, N.C.: American Association of Textile Chemists and Colorists, 1984. – P. 403.

118. Bradbury J.H. Mechanism of the Allwörden reaction / J.H. Bradbury, J.D. Leeder // Australian Journal of Biological Sciences. – 1972. – №1, v. 25. – P. 133-138.

119. Саробекова Ю.Г. Инновационная технология обработки шерстяного волокна / Ю.Г. Саробекова, О.Я. Семешко, А.В. Ермолаева // Технология текстильной промышленности. – 2013. – №3 (345). – С. 79-83.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
РАЗДЕЛ 1. СТРОЕНИЕ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА И АНАЛИЗ СПОСОБОВ ЕГО БЕЛЕНИ	6
1.1. Особенности строения и химического состава шерстяного волокна.....	6
1.2. Анализ существующих способов беления шерсти.....	13
1.3. Анализ современных направлений интенсификации в области беления шерсти.....	19
ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 1	24
РАЗДЕЛ 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	26
2.1. Характеристика объектов исследования и веществ, используемых в работе.....	26
2.2. Методы обработки шерстяного волокна.....	28
2.3. Общие методы и методики исследований.....	29
2.4. Методы обработки результатов эксперимента.....	33
ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 2	34
РАЗДЕЛ 3. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ БЕЛЕНИЯ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА В КАЧЕСТВЕ СПОСОБА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ МОДИФИКАЦИИ.....	35
3.1. Теоретическое обоснование выбора электроразрядной нелинейной объемной кавитации в технологии беления шерстяного волокна.....	35
3.2. Изучение воздействия электроразрядной нелинейной объемной кавитации на поверхность шерстяного волокна.....	42

3.3. Определение оптимальных параметров электроразрядной обработки шерстяного волокна в процессе модификации перед белением.....	47
--	----

ВЫВОДЫ К РАЗДЕЛУ 3.....	60
--------------------------------	-----------

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	62
---	-----------

Научное издание

Асаулюк Т.С., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г.

ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНАЯ ОБРАБОТКА В БЕЛЕНИИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА

Монография

Подписано в печать 31.10.2016 г.

Формат 60×84/16. Бумага офс.

Усл. печ. листы 8,8. Тираж 100 экз.

Заказ № 6549

Напечатано в издательстве ХНТУ,
г. Херсон, Бериславское шоссе, 24.

Тел.: (0552) 32-69-93.