

## **ВЛИЯНИЕ СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА**

*В статье представлены результаты исследования влияния химических, биохимического и физического способов модификации шерстяного волокна на химические свойства. Определено, что под влиянием основных действующих факторов электроразрядной обработки в шерстяном волокне сохраняются основные полипептидные цепи кератина, возникают новые водородные связи, а цистеиновые превращаются в более прочные лантиониновые*

*Ключевые слова: шерсть, шерстяное волокно, модификация, электроразрядная обработка.*

Yu.G. SARIBYEKOVA

Kherson National Technical University

### **INFLUENCE OF THE WAY OF MODIFICATION ON CHEMICAL PROPERTIES OF A WOOL FIBER**

#### **Abstract**

*In article results of research of influence of chemical, biochemical and physical ways of modification of a wool fiber on chemical properties are presented. It is defined, that under the influence of the basic operating factors of electro-discharged processing in a wool fiber retain the basic polypeptide chains of keratin, arose new hydrogen bonds and turn cysteine into stronger lanthionine.*

*Keywords: wool, wool fiber, modification, electro-discharged processing.*

#### **Введение**

Среди существующих в природе волокон, шерсть имеет наиболее сложную химическую и физическую структуру, которая позволяет создавать весь ассортимент текстильных материалов – от самых легких и тонких камвольных тканей до тяжелых ковровых изделий и плотных фетров.

Изучив химический состав и структуру волокна шерсти [1, 2], можно сделать вывод, что изделия, изготовленные из шерсти, которая не была подвергнута модификации, обладают небольшой прочностью, значительным удлинением, усадкой, свойлачиваемостью, что приводит к быстрой потере формы одежды в процессе эксплуатации. Добиться улучшения технологических и эксплуатационных характеристик изделий из шерстяных текстильных материалов возможно за счет модификации механических и физических свойств волокна.

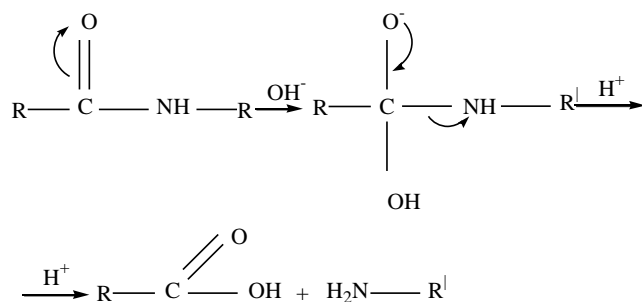
#### **Анализ последних исследований и публикаций**

Отношение шерсти к химическим реагентам, к воде, пару, светопогоде, микроорганизмам характеризует ее химические свойства. Проявляемая шерстью высокая химическая активность непосредственно связана со строением волокна и с аминокислотным составом кератина. Так, содержание групп NH<sub>2</sub> и COOH (концевых и входящих в состав диамино- и дикарбоновых кислот) обуславливает амфотерные свойства шерсти.

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

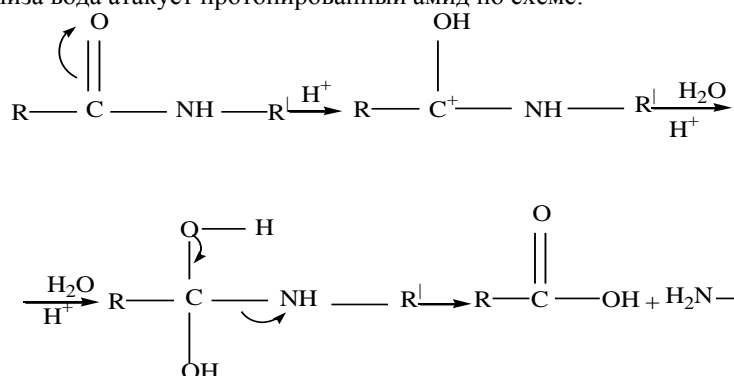
В процессе обработки воздействие кислот и щелочей на кератин шерсти приводит к протеканию в каждом отдельном случае различных химических реакций. Наличие щелочных (NH<sub>2</sub>) и кислотных групп (COOH) объясняет амфотерный характер кератина шерсти. Кислотные свойства у кератина выражены сильнее, поэтому он легче реагирует со щелочами.

Известно [1, 3], что под действием растворов щелочей происходит более интенсивный и менее избирательный гидролиз кератина. Действие щелочей на шерсть начинается с поверхности. Сначала разрушается чешуйчатый слой, затем межклеточное вещество и, наконец, клетки коркового и сердцевинного слоев. Основной процесс гидролитического разрушения пептидных связей может быть представлен следующим образом:



Растворимость шерсти в разбавленных щелочах (0,1н NaOH) при невысокой температуре (65°C) в течении 1 ч зависит от степени повреждения волокна, природы и количества поперечных связей и является наиболее простым стандартным методом оценки указанных показателей [1, 3].

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



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

В свою очередь, протекание диффузионных процессов определяется гистологическим строением волокна, то есть во многом зависит от состояния кутикулы волокна. Аморфные области в волокне (матрица) более доступны действию химических реагентов и значительно больше набухают в водных системах, чем упорядоченные (фибрилярные), а наличие неповрежденного чешуйчатого слоя является дополнительным препятствием для проникания реагентов внутрь волокна [1].

#### Постановка цели исследования

Целью настоящей работы было исследование влияния способов модификации на изменение химических свойств шерстяного волокна.

#### Объекты и методы исследования

Обоснование выбора ЭРНОК как способа модификации шерстяного волокна было проведено путем сравнения данного способа обработки с химическими (хлорированием и обработкой пероксидом водорода) и биохимическим способом с применением фермента щелочной протеазы.

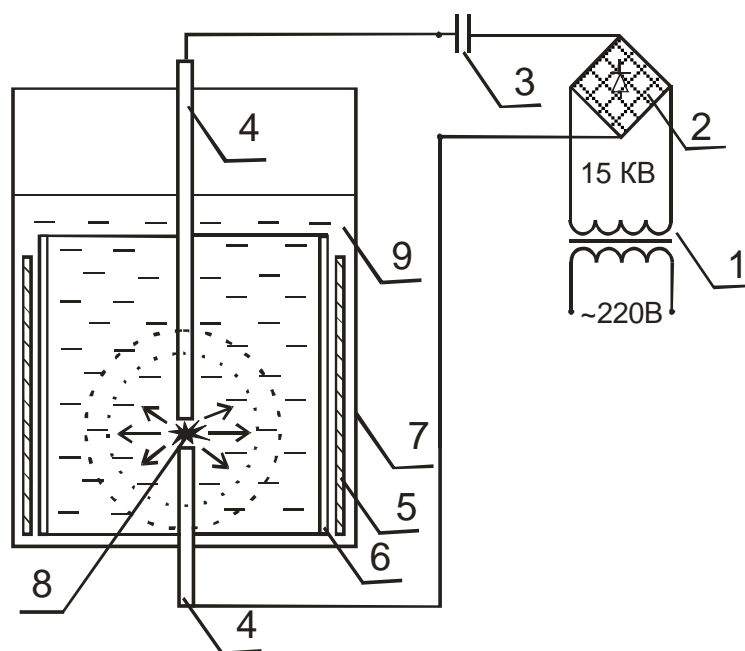
Электроразрядная обработка шерстяного волокна проводилась на установке (рис. 1).

При хлорировании шерстяное волокно обрабатывали при температуре 18-20°C и модуле ванны M=50 кислым раствором гипохлорита натрия, содержащего: активный хлор – 1 г/л; серную кислоту (конц.) – 1 мл/л. Обработку проводили в течение 40 мин. при перемешивании. Далее материал промывали холодной водой, затем в растворе серной кислоты при концентрации 5% в течение 2-3 мин. и снова холодной водой. После этого с целью антихлорирования материал подвергали обработке раствором сульфита натрия при концентрации 2%, модуле ванны M=50, температуре T=40°C в течение 15 мин. Затем шерсть промывали и высушивали [4].

Пероксидная обработка шерстяного волокна осуществлялась по периодическому способу. Волокно помещали в белящий раствор следующего состава (г/л): пероксид водорода (30%) – 5; силикат натрия – 2; карбонат натрия – 0,5; вода – до 1000 мл. Обработку проводили при M=30 при T=50°C-55°C в течении 45 мин. По окончании процесса беляния волокно промывали холодной водой. Для нейтрализации остатка щелочи волокно обрабатывали на холоду в течение 10 мин. раствором уксусной кислоты концентрацией 2 г/л, а затем промывали холодной водой и высушивали [4].

Ферментная обработка шерстяного волокна проводилась с применением щелочной протеазы. Образцы шерсти обрабатывали в растворе фермента концентрацией 1 г/л при T=60°C в течение 60 мин.

После этого волокно промывали сначала в теплой воде при  $T=40-45^{\circ}\text{C}$ , а затем в холодной воде и высушивали [5].



- 1 – повышающий трансформатор;
- 2 – диодный мост;
- 3 – конденсатор;
- 4 – электроды;
- 5 – обрабатываемый текстильный материал;
- 6 – цилиндрическая сетка;
- 7 – корпус реактора;
- 8 – зона возникновения разряда;
- 9 – жидкость.

Рис. 1. Схема лабораторной установки для электроразрядной обработки

Эксперимент выполняли на тонком шерстяном волокне в виде чесаной ленты, которая, в отличие от невыточенного шерстяного волокна, является более однородной по структуре, а, следовательно, и по физико-механическим и физико-химическим свойствам.

В ходе исследования были определены растворимость шерсти в 4н HCl, 0,1н NaOH и мочевино-гидросульфитном растворе (МГР) [4].

#### Результаты исследования и их обсуждение

О влиянии способов модификации на химические свойства шерсти судили по показателю потери массы шерсти после воздействия 4н HCl, 0,1н NaOH и МГР. Полученные экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Влияние способа модификации на химические свойства шерсти

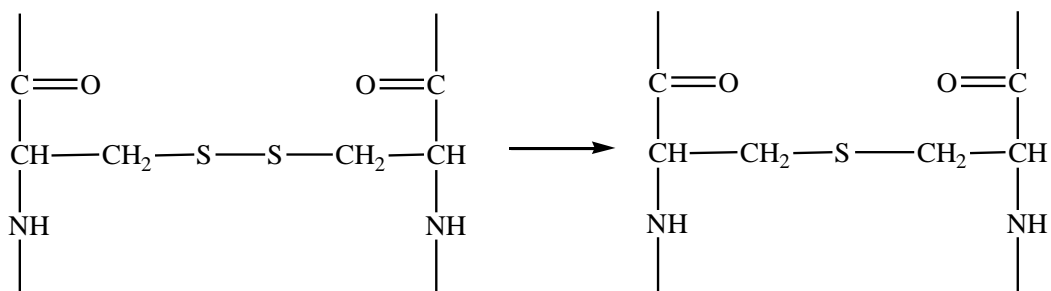
Способ модификации	Потеря массы		
	при щелочном гидролизе, $P_{щ}$ , %	при кислотном гидролизе, $P_{к}$ , %	при растворении в МГР, $P_{МГР}$ , %
Необработанное волокно	11,9	10,6	42,2
Хлорирование	13,0	12,0	50,2
Пероксидная обработка	14,5	14,4	48,8
Ферментная обработка	12,4	11,8	43,6
Электроразрядная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

Растворимость шерсти в щелочи характеризует степень гидролиза основных полипептидных цепей кератина. Для неповрежденной шерсти, в зависимости от ее вида, сорта и качества, растворимость в щелочи колеблется в пределах 11,5-15,9% [1, 2, 6]. Результаты, приведенные в табл. 1, свидетельствуют о том, что устойчивость шерстяного волокна к действию щелочи зависит от способа модификации. Установлено, что наибольшее деструктурирующее воздействие на кератин оказывает пероксидная обработка и хлорирование, под воздействием которых происходит разрыв и укорочение полипептидных цепей шерстяного волокна, что также подтверждается результатами определения прочности на разрыв. Причиной значительного повреждения волокна под действием фермента, по всей видимости, является как его высокая протеолитическая активность, так и способность гидролизовать не только амидные, но и сложноэфирные и лактонные связи. Электроразрядная обработка не только не уменьшает растворимость шерсти в щелочи, но и несколько ее повышает, что свидетельствует о сохранности полипептидных цепей кератина шерсти.

Отношение шерстяного волокна к действию кислоты указывает на количество водородных связей в кератине шерсти. Для неповрежденной шерсти различного вида, сорта и качества растворимость в кислоте составляет 10-15% [1, 2, 6]. Полученные экспериментальные данные (табл. 1) свидетельствуют о том, что пероксидная и ферментная обработки, а также хлорирование приводят к снижению количества водородных связей, а воздействие электроразрядной обработки, наоборот, способствует возникновению новых водородных связей, на что указывает снижение кислотной растворимости шерстяного волокна.

Определять количество поперечных связей кератина шерсти методом растворения в МГР предложили Лис К. и Элворт Ф. [7, 8]. По результатам многолетних исследований Сатлоу Г. [9] также пришел к выводу, что данный метод позволяет проводить точные количественные анализы. Уменьшение растворимости шерсти в МГР можно объяснить превращением цистиновых связей в более прочные лантиониновые.

Согласно современным представлениям о строении шерстяного волокна, оно состоит из продольно расположенных белковых (полипептидных) цепей и поперечных связей между этими цепями. Под влиянием щелочных обработок происходит превращение дисульфидных связей кератина шерсти в лантиониновые, при этом деструкции полимерной цепи не наблюдается [10].



Основные поперечные связи – дисульфидные (цистиновые) и водородные, количество которых оказывает существенное влияние на прочность шерстяных волокон [1, 2, 6]. Поперечные связи, особенно дисульфидные, повышают прочность шерсти в мокром состоянии. Наличием последних объясняется полная нерастворимость шерстяных волокон в полярных растворителях и малое набухание в поперечном направлении.

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

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

### **Выводы**

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

**Список использованной литературы**

1. Новорядовская Т.С. Химия и химическая технология шерсти / Т.С. Новорядовская, С.Ф. Садова. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 200 с.
2. 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.
3. Федорова А.Ф. Химическая чистка и крашение одежды / А.Ф. Федорова, М.А. Трощенко. – М.: Легкая индустрия, 1970. – 252 с.
4. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: [под ред. Г.Е. Кричевского]. – М.: 1994. – 400 с.
5. Чешкова А.В. Теория и практика ферментативного облагораживания волокнистых и текстильных материалов / А.В. Чешкова, В.И. Лебедева, Б.Н. Мельников // Текстильная химия. – 1998. – №2. – С. 57-65.
6. Шиканова И.А. Технология отделки шерстяных тканей. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. – 352 с.
7. Lees K. The solubility of Wool in Urea-Bisulphite Solutions and its use as a measure of fiber modification. / K.Lees, F. Elsworth. – Proceedings International Wool Textile Research Conference. Australia. – 1995. – P. 363.
8. Lees K. The Solubility of Wool in urea-bisulphite solutions and its use as a measure of fibre modifications. Part II. / K. Lees, R.V. Peryman, F.F. Elsworth // Journal of the Textile Institute Transactions. – 1960. – V. 51. – P. 717-725.
9. Zahn H. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy / H. Zahn, E.R. Fritze, H. Pfannmuller, G. Satlow. – Geneva. – 1958. – №29. – P. 233-238.
10. Геллер Б.Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров / Б.Э. Геллер, А.А. Геллер, В.Г. Чиртулов. – М.: Химия, 1996. – 432 с.