

ТЕХНОЛОГІЯ ЛЕГКОЇ І ХАРЧОВОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ

УДК 677.027.2

Т.С. АСАУЛЮК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБЕКОВА

Херсонський національний технічний університет

МЕХАНИЗМ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА НА ШЕРСТЯНОЕ ВОЛОКНО В ПРОЦЕССЕ ЕГО МОДИФИКАЦИИ

В данной работе рассмотрено комплексное влияние действующих факторов электроразрядной нелинейной объемной кавитации на шерстяное волокно. Установлено, что электрогидравлическое воздействие приводит к возникновению в воде химических процессов преимущественно восстановительного характера. Предложен вероятный механизм модификации шерстяного волокна в процессе его электроразрядной обработки. Доказано, что в процессе модификации происходит образование новых дисульфидных связей в кератине шерсти, что обуславливает увеличение механической прочности волокна и повышение его устойчивости к гидролизу.

Ключевые слова: шерстяное волокно, механизм, модификация, дисульфидные связи, электроразрядная обработка, кавитация.

Т.С. АСАУЛЮК, О.Я. СЕМЕШКО, Ю.Г. САРИБЕКОВА

Херсонський національний технічний університет

МЕХАНІЗМ ВПЛИВУ ЕЛЕКТРОГІДРАВЛІЧНОГО ЕФЕКТУ НА ВОВНЯНЕ ВОЛОКНО У ПРОЦЕСІ ЙОГО МОДИФІКАЦІЇ

В даній роботі розглянуто комплексний вплив діючих факторів електророзрядної нелінійної об'ємної кавітації на вовняне волокно. Встановлено, що електрогідравлічний вплив призводить до виникнення у воді хімічних процесів переважно відновного характеру. Запропоновано ймовірний механізм модифікації вовняного волокна в процесі його електророзрядної обробки. Доведено, що в процесі модифікації відбувається утворення нових дисульфідних зв'язків у кератині вовни, що обумовлює збільшення механічної міцності волокна та підвищення його стійкості до гідролізу.

Ключові слова: вовняне волокно, механізм, модифікація, дисульфідні зв'язки, електророзрядна обробка, кавітація.

T.S. ASAULYUK, O.J. SEMESHKO, J.G. SARIBEKOVA

Kherson National Technical University

MECHANISM OF THE INFLUENCE OF ELECTROHYDRAULIC EFFECT ON WOOL FIBERS DURING ITS MODIFICATION

Complex influence of active factors of electrical discharge nonlinear bulk cavitation on wool fiber is considered in the article. It has been established that electrohydraulic action leads to the appearance in the water of chemical processes of predominantly reductive nature. A possible mechanism for the modification of wool fibers in the process of its electric discharge treatment is proposed. It is proved that in the process of modification, new disulfide bonds are formed in the wool keratin, which causes an increase in the mechanical strength of the fiber and an increase in its resistance to hydrolysis.

Keywords: wool fiber, mechanism, modification, disulfide bonds, electric discharge treatment, cavitation.

Постановка проблемы

Основной задачей в процессе отделки шерсти является максимальное сохранение ценных природных свойств шерстяного волокна. Однако применяемые на отечественных предприятиях технологии отделки, в частности беления, не всегда позволяют обеспечить требуемое качество 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, что негативно сказывается на качестве готовых шерстяных изделий.

Анализ последних исследований и публикаций

На сегодняшний день эффективным способом повышения функциональности и конкурентоспособности выпускаемой шерстяной продукции может служить модификация шерсти [1, 2]. Известно, что процесс модификации шерстяного волокна проводят химическими, биохимическими или физическими способами [3]. В последние годы особое внимание уделяется физическим способам воздействия на волокно [4]. Анализ научно-технической литературы [5-12] 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 применение явления электроразрядной нелинейной объемной кавитации (ЭРНОК).

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 [13].

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 [14].

Представленные в научно-технической литературе [5, 13, 15, 16] 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:

$H_2O \Rightarrow H_2O^*, H^\circ, OH^\circ, H_2, HO_2^\circ, H_2O_2$ [13]. Установлено, что под действием ЭРНОК происходит реструктуризация и активация молекул воды, образование свободных радикалов и продуктов их рекомбинации, увеличение pH и удельной электропроводности воды [17].

Таким образом, можно заключить, что кавитация активизирует 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.

Формулировка целей исследования

В связи с вышеизложенным, цель данной работы заключалась в исследовании механизма влияния действующих факторов ЭРНОК на шерстяное волокно в процессе его модификации.

Изложение основного материала исследования

На первоначальном этапе работы было проведено исследование изменения ОВП рабочей среды в процессе электроразрядной обработки. Измерения проводили с помощью комбинированного тестера Combo HI 98129 („HANNA Instruments“). Точность измерения данной величины в измеряемых интервалах составляла $\pm 0,5\%$.

Электроразрядной обработке подвергалась отстоянная водопроводная вода на установке «Вега-6» при постоянных величинах напряжения (15 кВ) и частоты импульсов (1,5 Гц) с варьированием длительности воздействия. Динамика изменения ОВП в течение 180 с электроразрядной обработки представлена на рис. 1.

Анализ представленных результатов (рис. 1) свидетельствует о снижении ОВП с увеличением длительности обработки. 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.

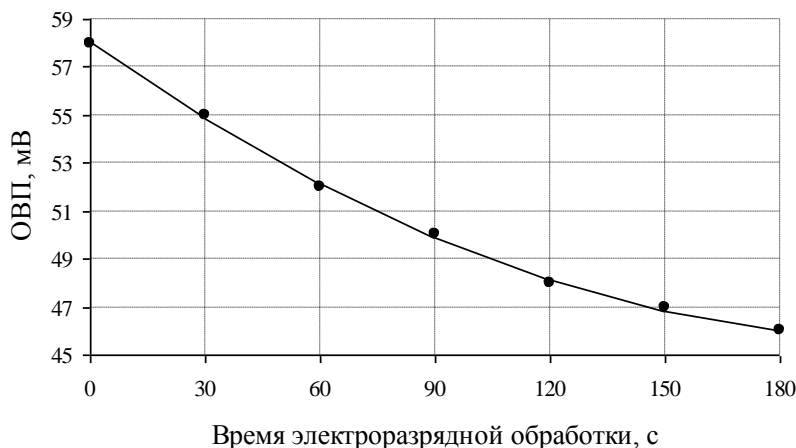


Рис. 1. Влияние длительности электроіскровой обработки на изменение ОВП воды:

$$y = 58,048 - 0,114x + 0,0003x^2,$$

$$S = 0,1543; r = 0,9996.$$

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 электроіскровую обработку различной длительности. Экспериментальные результаты в виде графических зависимостей значения ОВП воды от времени релаксации представлены на рис. 2.

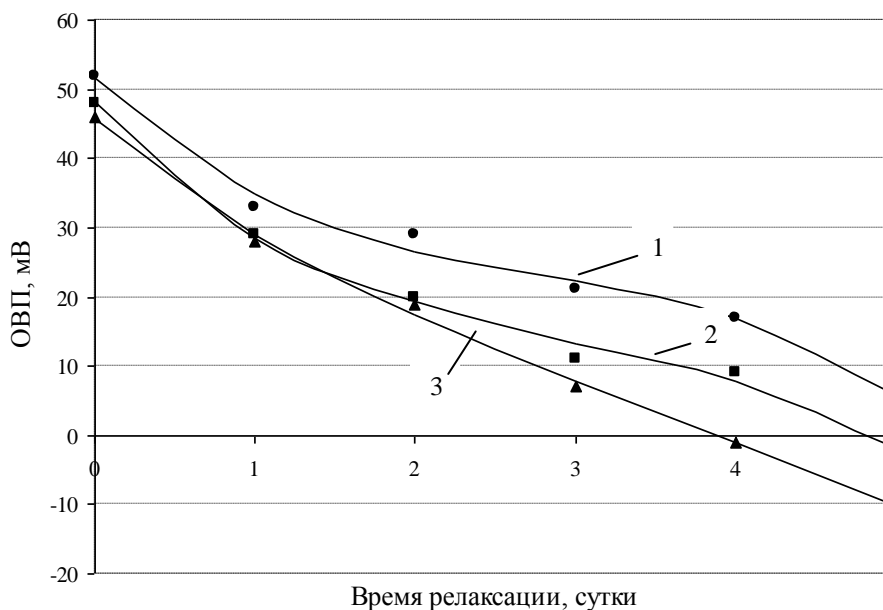


Рис. 2. Влияние времени релаксации на ОВП обработанной воды:

1 – электроіскровая обработка 60 с:

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

2 – электроіскровая обработка 120 с:

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

3 – электроіскровая обработка 180 с:

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

На графике (рис. 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.

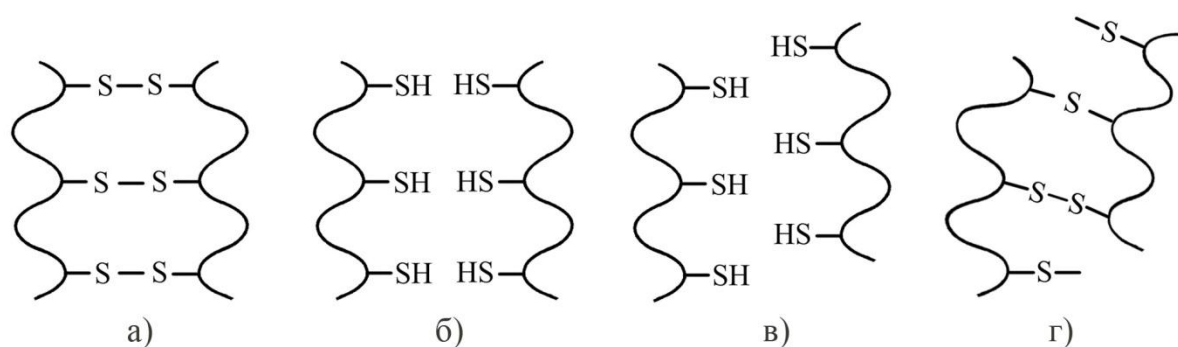


Рис. 3. Предположительный механизм модификации шерстяного волокна в процессе электроразрядной обработки:
а) исходные полипептидные цепи; б) восстановление дисульфидных связей;
в) перемещение полипептидных цепей; г) образование новых поперечных связей между перемещенными полипептидными цепями

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. 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 [18, 19, 20]. 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. 3б). Кроме того, полипептидные цепи с восстановленными цистиновыми связями могут свободно передвигаться друг относительно друга под влиянием электрогидравлического удара (рис. 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. 3г).

Для подтверждения выдвинутого предположения на следующем этапе работы было проведено исследование изменения физико-механических, химических и технологических свойств полутонкого шерстяного волокна до и после электроразрядной обработки в течение 180 с. Результаты проведенного эксперимента приведены в табл. 1.

Таблиця 1

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

Показатель	Волокно	
	исходное	модифицированное
Средняя тонины, мкм	26,80	25,53
Относительная разрывная нагрузка, сН/текс	5,62	6,4
Растворимость в технологических растворах, %	NaOH	7,5
	МГР	4,9
Извитость, %	15,45	18,30
Степень свойлачивания, г/см ³	0,109	0,088

Полученные данные показывают, что электроразрядная обработка приводит к увеличению механической прочности шерстяного волокна, что свидетельствует о сохранности пептидных связей в главных цепях и подтверждают образование новых межмолекулярных связей в кератине.

Установлено, 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).

Снижение растворимости шерсти в МГР можно объяснить превращением части цистиновых связей в лантиониновые, которые не гидролизуются в МГР.

Следует отметить, что в процессе электроразрядной обработки происходит улучшение технологических свойств полутонкой шерсти: снижение свойлачивания и повышение извитости при незначительном уменьшении тонины волокна.

Выводы

1. Анализ результатов проведенного исследования позволяет заключить, что в процессе электроразрядной обработки при комплексном влиянии ЭРНОК будет происходить модификация дисульфидных связей кератина шерсти, что приведет к изменению его нативных свойств.

2. 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.

Список использованной литературы

1. 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.
2. Сафонов, В. В. Основные тенденции развития технологической отделки текстильных материалов [Текст] / В.В. Сафонов // Текстильная промышленность. — М., 2001. — №5. — С.23-26.
3. Grosvenor A. Protein Fibre Surface Modification / J. Dyer, A. Grosvenor // Natural Dyes. Monograph: edited by E. Akcakoca Kumbasar. – 2011. – 132 p. (P. 111-124).
4. 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.
5. Электрический разряд в жидкости и его применение: [под ред. Г.А. Гулого]. – К.: Наукова думка, 1977. – 176 с.
6. Вітенько Т.М. Гідродинамічна кавітація у масообмінних, хімічних і біологічних процесах: Монографія. / – Тернопіль: видавництво Тернопільського державного технічного університету ім. Івана Пулюя, 2009. – 224 с.
7. 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.
8. Малюшевский П.П. Применение электрогидравлического эффекта в промышленности. – К.: УкрНИИТИ, 1977. – 20 с.
9. Малюшевский П.П. Основы разрядно-импульсной технологии. – К.: Наукова думка, 1983. – 272 с.
10. 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.

11. 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.
12. Корытов В.А. Применение электрического разряда в воде для интенсификации процессов обработки материалов давлением / В.А. Корытов, П.П. Малюшевский // Импульсные методы обработки материалов. – Минск: Наука и техника, 1977. – С. 80-86.
13. Ушаков В.Я. Импульсный электрический пробой жидкостей. – Томск: Издательство Томского университета, 1975. – 256 с.
14. Сарібєкова Ю.Г. Дослідження порової структури вовни, підготовленої за допомогою методу електророзрядної нелінійної об'ємної кавітації / Ю.Г. Сарібєкова, А.В. Єрмолаєва, С.А. Мясников, Б.М. Злотенко, О.А. Матвієнко // Вісник КНУТД. – 2008. – №6(44). – С. 63-66.
15. 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.
16. Наугольных К.А. Электрические разряды в воде / К.А. Наугольных, Н.А. Рой. – М.: Наука, 1971. – 155 с.
17. Семешко О.Я. Исследование влияния электроразрядной нелинейной объемной кавитации на изменение свойств воды / О.Я. Семешко, Ю.Г. Сарібєкова, О.А. Семенченко // Вісник Хмельницького національного університету. – 2012. №1. – С. 69-74.
18. Новорядовская Т.С. Химия и химическая технология шерсти / Т.С. Новорядовская, С.Ф. Садова. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 200 с.
19. Торчинский Ю.М. Сульфгидрильные и дисульфидные группы белков. – М.: Наука, 1971. – 225 с.
20. Химические реакции полимеров: [под ред. Е. Феттеса] – М.: Мир, 1967. – Т. 1. – 500 с.