

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН**

ГУЛИСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.Р.Шеркулова, Р.М.Давлатов, М.Б. Маматкулова

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ШЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

**ГУЛИСТАН–2022
“Ziyo nashr-matbaa” ХК**

УДК 541 (64+127)

ББК: 37.234:24.7

Ш-49

Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М, Маматкулова М. Методы модификации шелковых волокон/. Монография. -Гулистон. – “Ziyo nashr-matbaa” ХК, 2022г. -148с.

Аннотация

В монографии предложен научно-обоснованный подход создания водорастворимой полимерной композиции на основе поличетвертичных аммониевых солей диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой для улучшения структурных и технологических показателей шелковых волокон. Разработан оптимальный состав композиций, содержащих поличетвертичные аммониевые соли на основе диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой, назначенных для модифицирования шелковых волокон, позволяющих увеличить ее прочностные характеристики.

Монография предназначена для учащихся студентов бакалавр и магистратуры по направлению – «Первичный обработки натуральных волокон» (5321200) высших учебных заведениях и специалистов, работающих в области химии и технологии композиционных материалов.

Монография рекомендована к печати решением научно-технического Совета ГулГУ №8 31 марта 2022 года

Ответственный редактор: - Хаджиев М.Т., профессор, доктор технических наук

Рецензенты: - Салимов А., к.т.н профессор, кафедры «Первичный обработки натуральных волокон» ТИТЛП

Курбанов Э к.т.н доц. Заведующий кафедры «Технологии переработки сельскохозяйственной продукции» ГулГУ

ISBN 978-9943-7338-3-1

© “Ziyo nashr-matbaa” ХК

© Н.Р.Шеркулова

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ГЛАВА I. Введение.	6
§-1.1. Состояние и перспектива развития современного рынка шелковых тканей	6
§-1.2. Классификация и групповая характеристика шелковых тканей	10
ГЛАВА II. Современное состояние применения полимерных композиций в промышленности и способа модификации натуральных шелковых волокон	17
§-2.1. Состояние полимерных композиций и их применение при модификации натуральных волокон.	17
§-2.2. Современные способы модификации шелковых волокон	21
§-2.3. О возможности разработки эффективного композиционного полимерного материала для улучшения технологических и структурных свойств натурального шелка.	29
ГЛАВА III. Общая классификация текстильных материалов	38
§-3.1. Классификация текстильных волокон и нитей	38
§-3.2. Показатели для определения качества шёлковых тканей	46
ГЛАВА IV. Химическая модификация натурального шелка окислительно-восстановительным иницированием	52
§-4.1. Химическая модификация натурального шелка под действием окислительно-восстановительной иницирующей системы «персульфат натрия-β-метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбоксаммоний иодида»	52
§-4.2. Химическая модификация натурального шелка окислительно-восстановительным иницированием «Шелк-четвертичная аммониевая соль», крашение модифицированного натурального шелка	71
ГЛАВА V. Исследование и разработка полимерной композиции и основные процессы модификации белковых волокон полимерными композициями.	83
§-5.1. Закономерности использования композиции на основе поличетвертичных аммониевых солей.	83
§-5.2. Исследование физико-химических свойств полимерной композиции.	87
§-5.3. Разработка полимерной композиции для модификации шелка.	93
§-5.4. Исследование влияния способа модификации на физико-механические свойства шелка.	96

ГЛАВА VI. Исследование влияния созданных полимерных композиций на технологические и структурные свойства модифицированного натурального шелка.	99
§-6.1. Исследование влияния созданных полимерных композиций на качество натурального шелка.	99
§-6.2. Структурные и сорбционные свойства модифицированных фибриллярных шелковых волокон.	105
§-6.3. Исследование физико-механических свойств модифицированных натуральных белковых волокон.	110
ГЛАВА VII. Практические и экономические аспекты полимерной композиции и их эффективность при модификации белковых волокон и пряжи на их основе.	119
§-7.1. Создание малокомпонентных полимерных композиции для модификации шелковых волокон.	119
§-7.2. Снижения обрывности натуральных белковых волокон и экономическая эффективность при использования полимерной композиции.	120
§-7.3. Улучшения крашиваемости натуральных шелковых волокон и экономическая эффективность при использования полимерной композиции.	124
Заключение.	130
Условные обозначения	132
Список использованной литературы.	133

ПРЕДИСЛОВИЕ

В экономике Республики Узбекистан существенное место занимает производства белковых, в частности шелковых волокон, а также перерабатывающих их отрасли промышленности. С расширением и укреплением рыночных отношений доминирующее значение приобретает не только увеличение количества, но и качества (сырья, полуфабрикатов и готовых промышленных изделий). Анализ мировой литературы по производству натуральных белковых волокон показывает, что дальнейшая тенденция их развития, в основном, направлена на расширение ассортимента выпускаемых товаров белковых волокон и улучшение их качества. Итак, в целях повышения устойчивости белковых волокон к различным физико-химическим, механическим и другим воздействиям становится необходимым изыскать эффективные способы модификации их свойств.

При этом важное место занимает способы физико-химической модификации белковых волокон. Основные направления в области модификации шелковых волокон можно условно разделить на следующие:

- структурная модификация белковых волокон, при которой изменяется надмолекулярная структура волокна, в целях улучшения его физико-химических и механических свойств;

- разработка методов модификации, основанные на химическом взаимодействии субстратов с модификатором, в результате приводит к изменению химической природы исходного волокна, главным образом, за счет введения новых функциональных групп в макромолекулы волокна и образование поперечных химических связей;

- создание способа физической модификации, основанного на применение электрофизических методов структур кератиносодержащих материалов, а также высокочастотная плазменная модификация. Следует отметить, что чрезвычайная важность вышеперечисленных методов является то, что в намеченных композициях наблюдается эффект взаимоусиления (синергизм), в частности, способствующийся в улучшении усталостных характеристик белковых волокон и изделий на их основе. Данное направление представляется весьма актуальным и многообещающим. Отсюда и целесообразность использования различных водорастворимых полимерных композиций для улучшения его технологических показателей и повышения перерабатываемости в готовые изделия.

В связи с вышеотмеченным, исследование и разработка технологических процессов модификации белковых волокон растворами полимерных водорастворимых композиций является весьма актуальной задачей и её решение имеет большое научно-практическое, а также экономическое значения.

ГЛАВА I. ВВЕДЕНИЕ.

§-1.1. Состояние и перспектива развития современного рынка шелковых тканей

Для успешного вхождения экономики страны в международную экономическую систему отечественным текстильным предприятием следует производить исключительно конкурентоспособные товары, которые соответствовали бы требованиям современного мирового рынка. Для достижения надлежащего уровня конкурентоспособности продукции необходимо обеспечить контроль за ее высоким качеством и экономичностью.

Важное место во все отечественной текстильной промышленности занимает изготовление шелковых тканей. Шелковыми являются ткани, которые производятся из натурального шелка либо из химических волокон и нитей. В настоящее время значительная доля всех вырабатываемых шелковых тканей (97%) приходится на ткани из химических волокон. Ассортимент шелковых тканей характеризуется значительным многообразием в зависимости от структуры применяемых нитей, волокнистого состава, отделки и видам переплетений. В связи с этим шелковые ткани отличаются широким диапазоном различных показателей соответствующих потребительских свойств.

Особенно многообразие шёлковые тканей отмечается в зависимости от вида используемого сырья: ткани изготавливают из натуральных, синтетических и искусственных комплексных, комбинированных и текстурированных нитей, однородной или смешанной пряжи, включающей смесь различных волокон шелковой группы. Также разнообразие ассортимента шелковых тканей достигается за счет применения нитей или пряжи новой структуры, крученной, фасонной, армированной и проч. Производят ткани: гладкокрашеными, белеными, пестроткаными, меланжевыми, гофрированными и мулинированными, набивными, со всевозможными видами отделки.

В мире требование к улучшению качества текстильных волокон и спрос на изделия из натурального шелка растет день за днем, и при их производстве использование полимерных композиций играет важную роль. В связи с этим разработка полимерной композиции и способов их получения для улучшения технологических и структурных свойств натуральных шелковых волокон, а также разработка высококачественных шелковых нитей и эффективных технологий имеет важное значение.

В мире с целью создания новых ассортиментов изделий из шелковых тканей, отвечающих требованиям внутреннего и внешнего рынков, проводятся научно-исследовательские работы по разработке способов получения натуральных шелковых нитей новой структуры с лечебно-гигиеническими свойствами, а также созданию и освоению новой современной техники и технологий по переработке шелка-сырца. В связи с этим определены оптимальные составы, физико-химических и эксплуатационных свойств водорастворимых полимерных композиций, применяемых для улучшения блеска и прочности волокон натурального шелка, изучение механизма взаимодействия волокон натурального шелка с полимерными композиционными модификаторами, придание прочности шелковым тканям из качественных натуральных шелковых волокон, а также создание технологии выработки тканей имеет особое значение.

В республике особое внимание уделяется развитию текстильной промышленности, изысканию путей интенсификации процессов переработки текстильных материалов и природных волокон, что ведет к повышению конкурентоспособности готовых изделий. В стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годы сформулированы задачи, в частности «повышение конкурентоспособности национальной экономики, снижение расхода энергии и ресурсов в экономике, широкого внедрения в производство энергосберегающих технологий»¹. В этом аспекте разработка состава полимерной композиции для улучшения технологических и структурных свойств натурального волокна шелка и технологии их получения имеет важное значение. А также, проблема разработки состава полимерной композиции для улучшения технологических и структурных свойств натурального волокна шелка и технологии их получения нуждаются в кардинальном решении. Решению этих проблем и посвящена настоящая работа.

В настоящее время текстильную промышленность можно охарактеризовать как группу отраслей лёгкой промышленности, которая занимается переработкой растительных (лен, хлопок, рами, джут, кенаф, пенька), животных (шёлк коконов шелкопряда, шерсть), синтетических и искусственных волокон в нити, пряжу, ткани. Текстильную промышленность составляют такие подотрасли как:

- производство хлопчатобумажных тканей;
- производство шерстяных тканей;

¹Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан»

- производство льняных тканей;
- производство шелковых тканей;
- производство тканей из искусственных волокон;
- производство нетканых материалов.

Продукция, выпускаемая текстильной промышленностью, может становиться сырьем для остальных отраслей легкой промышленности, а также применяться в качестве вспомогательного материала в таких промышленных отраслях, как обувная, швейная, пищевая и т.д.

Также текстильная промышленность занимает одно из ключевых мест в хозяйственном комплексе и экспорте отдельных государств, входящих в ЕАЭС. Общий объем рынка легкой промышленности стран Союза, рассчитанный как общая сумма реализации отечественными производителями и импортерами, составляет 28,9 млрд. долл. США, при этом текстильные и швейные товары – 21,4 млрд. долл.

Общая структура рынка продукции легкой промышленности в целом по ЕАЭС следующая: импорт из третьих стран – 58 %, производители из стран-участниц – 42 %. То есть можно прийти к выводу, что в настоящее время существенной проблемой является низкая доля отечественной продукции на рынке. В среднем по отрасли за последние 3 года она составляет 34 %, в сегменте текстильных и швейных товаров – 42%, сегменте кожи, изделий из кожи и обуви – 26% (рис. 1.1).

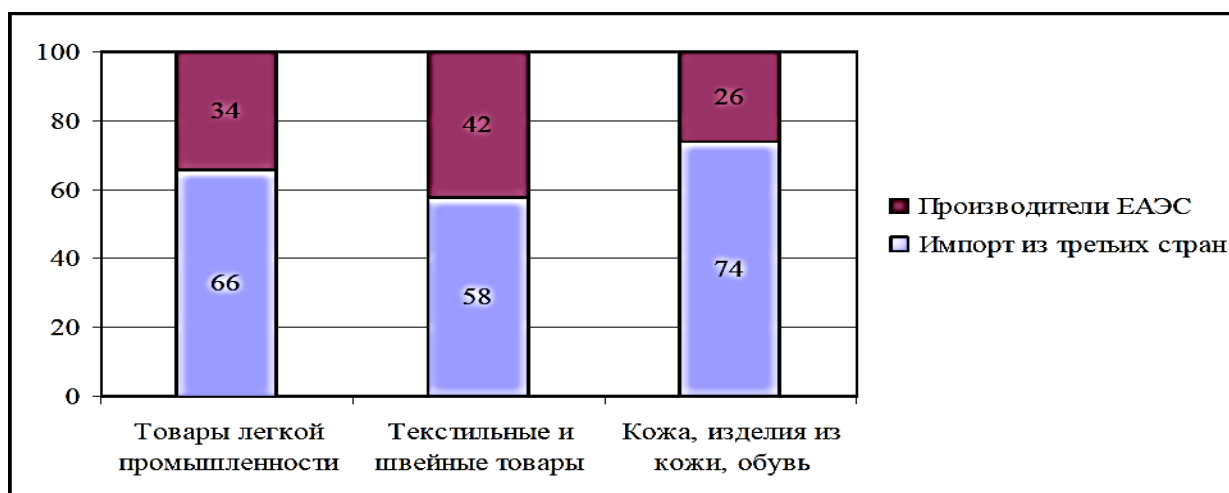


Рис. 1.1. Структура рынка Евразийского экономического союза

Отчасти это связано с более высокими издержками производства внутри интеграционной группировки, износом оборудования, низкой конкурентоспособностью товаров, либеральным внешнеторговым режимом.

Отрасль легкой промышленности в целом, и текстильной в частности, занимает важное место в обеспечении стратегической и экономической

безопасности, повышении жизненного уровня населения и его занятости в современных геополитических условиях, в связи с этим закономерно, что ведущие мировые государства уделяют особое внимание развитию отрасли текстильной промышленности, предоставляя ей значительную инвестиционную поддержку.

Основой для подобной уверенности служат предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан от 14 февраля 2017 года №УП-5285 «О мерах по ускоренному развитию текстильной и швейно-трикотажной промышленности» и Постановлениях Президента Республики Узбекистан от 4 декабря 2018 года №ПП-4047 «О дальнейших мерах по поддержке ускоренного развития шелковой отрасли в Республике», от 12 февраля 2019 года №ПП-4186 «О мерах по дальнейшему углублению реформ и расширению экспортного потенциала текстильной и швейно-трикотажной промышленности», при этом, стратегия должна оказаться одним из приоритетных инструментов государственной политики, направленно на решение проблем текстильной промышленности, а также, привлечении инвестиций в целях ее дальнейшего продуктивного развития в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Реализация мероприятий, предусмотренных Стратегией, содействует повышению конкурентоспособности отечественных компаний, увеличению общей доли инновационной продукции, укреплению уже занятых позиций. Доля отечественных товаров в перспективе должна достигнуть отметки 100%, товаров, обладающих патентную защиту и носящих инновационный характер – не менее 80 % от общего объема выпускаемой легкой промышленностью продукции. Это окажет благоприятное влияние на обеспечение экологической и экономической безопасности, а также сможет повысить конкурентно-способность страны, обеспечить создание новых рабочих мест, развитие регионов.

Таким образом, в настоящее время отмечается активная поддержка отечественной отрасли текстильной промышленности, которая отражена в утвержденной Стратегии, призванной стать одним из основных инструментов государственной политики, направленной на решение проблем текстильной промышленности, а также привлечении инвестиций в целях ее дальнейшего продуктивного развития и принятие необходимых программ для ее реализации.

§-1.2. Классификация и групповая характеристика шелковых тканей

Согласно торговой классификации шелковые ткани делятся на группы по волокнистому составу:

- из нитей натурального шелка;
- из шелковых нитей с другими волокнами;
- из искусственных нитей;
- из искусственных нитей с другими волокнами;
- из синтетических нитей;
- из синтетических нитей с другими волокнами;
- из искусственных волокон в смеси с другими волокнами;
- из синтетических волокон в смеси с другими волокнами.

Группы шелковых тканей подразделяются на подгруппы: креповую, гладьевую, жаккардовую, ворсовую, специального назначения и штучных изделий.

Ткани из шелковых нитей полно удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к тканям. Они легки, отличаются высокой упругостью, красивым внешним видом, малой сминаемостью, особым изяществом. В производстве тканей применяется шелк-сырец, шелкпологовой и креповой крутки, крученая пряжа, разные переплетения – полотняное, комбинированное, узорчатое, ворсовое. По отделке ткани могут быть отбеленными, гладкошерстыми, набивными.

Для этих тканей характерна «кажущаяся усадка». Из-за плотности и крутки нитей обладают значительной растяжимостью, скольжением, сыпучестью. Креповые ткани вырабатываются из шелка креповой крутки. Сильнокрученные нити придают тканям благородную матовость, высокую упругость, несминаемость. Ярко выраженный мелкозернистый креповый эффект достигается благодаря сочетанию крепа правой и левой крутки. Чисто креповые ткани получают, используя в основе и утке креповый шелк полотняным переплетением. К ним относятся:

- креп-шифон – нежная, воздушная, прозрачная ткань из двунитчатого крепа.
- креп-жоржет – менее прозрачная ткань из четырехнитчатого крепа.

Благодаря полотняному переплетению, структура этих тканей достаточно устойчива, но требует осторожных стирки и глажения. Ткани предназначены для нарядных женских платьев и блузок. Полукреповые ткани. Типовая ткань – крепшин – в основе шелк-сырец, обеспечивающий застилистость, мягкость, приятный блеск, в утке -

четырехпятнистчатый креп правой и левой крутки. Полотняное переплетение обеспечивает высокую связанность нитей, устойчивость структуры.

Эта ткань имеет зернистую поверхность, усадку до 5%, малую сминаемость, практична в носке. Гладьевые ткани отличаются матовым блеском, мягкостью. Вырабатываются из шелка-сырца, муслина, основы и утка, крученой пряжи полотняным переплетением. Оно надежно связывает основу и уток при невысокой плотности (основы до 55%, утка – 32-35%). Типовыми структурами являются полотна и муслина. Полотна имеют в основе и утке крученую пряжу. Эти ткани отличает приятное туше, мягкий блеск, они очень добротны и не требуют сложного ухода. Применяются для пошива женских платьев, костюмов, блузок, мужских сорочек.

Муслины – легкие блузочно-платьевые ткани, вырабатываются из шелка-муслина или сочетания муслина с шелком-сырцом. Ткани очень приятны по внешнему виду. Недостаток – раздвигаемость нитей в швах. Жаккардовые ткани имеют атласную поверхность, хорошую застилистость, пластичны. Например, креп-сатин «Димбар» - жаккардового переплетения на базе атласного, из шелка-сырца в основе и шелковой пряжи в утке. Ворсовые ткани. Бархат – ткань ворсового переплетения. Грунтовые нити из пряжи № 140/2, ворс – из пряжи №200/2, плотный, пушистый, длиной 1,5 мм.

Ткань очень высокой добротности. Ткани из шелковых нитей с другими волокнами. Другие волокна должны гармонично усиливать положительные свойства шелка. Шелк натуральный используют в виде шелка-сырца, крепа и нитей пологой крутки. В качестве других волокон применяют вискозный и триацетатный шелк, синтетические нити. Поиск других волокон и наиболее удачных структуру продолжается, поэтому ассортимент этой группы постоянно обновляется. По отделке выпускаются гладкокрашенные, набивные и пестрочные ткани.

Креповые ткани. В утке – креп натурального шелка, обуславливающий креповый шелкозернистый эффект. Например, ткань платьевая 21017, вырабатываемая по типу крепдешина с основой из триацетатного шелка. Ткань застилистая, с приятным блеском, шероховатой поверхностью, похожа на креп. Недостатки: низкая сопротивляемость истиранию, так как креповая нить в утке приподнимает триацетатную нить основы, ускоряя ее истираемость, заламывание поперечных складок.

Гладьевые ткани разнообразны по волокнистому составу. Наиболее интересны следующие структурные ткани: -ткани с триацетатным шелком в утке – полотняного или мелкоузорчатого

переплетения. Они легки, мягкие, застильные, гладкокрашенные или набивные. Хороши для пошива женских блузок:

- ткани с вискозным шелком в утке. Например, ткань «Чалпон» полотняного переплетения, легкая, хорошо драпируется.

- ткани в основе и утке с натуральным шелковым (60% и лавсановым (40%) волокнами – «Осенняя», «Утро», структура устойчива. Они малосминаемы, упруги. Лавсан придает им жестковатость.

Ворсовые ткани: бархат платьевой и велюр-бархат вытравной. Эти ткани ворсового переплетения, грунтовые нити из натурального крапа, ворс из вискозного шелка длиной 1,7мм. Бархат имеет сплошной ворс, а у велюра-бархата по ворсу вытравлен рисунок. Ткани хорошо драпируются. Применяются для вечерних платьев.

Ткани из искусственных нитей. Свойства тканей этой подгруппы определяются волокнистым составом. Комбинации волокон и структурных элементов отличаются большим разнообразием.

Ткани из искусственного шелка. Для их производства используют нити пологой и креповой крутки. Ткани выпускаются гладкокрашеными, набивными, пестротканевыми с безусадочной или несминаемой пропиткой. Разнообразие свойств этих тканей определяет и их различное назначение: платьевые, платьево-костюмные, блузочные, сорочные, подкладочные, бельевые. По сравнению с тканями из натурального шелка они более массивные, жесткие, с более выраженным переплетением за счет толщины нитей, они отличаются высоким скольжением и сыпучестью, поэтому пошивочные свойства их хуже. Они сминаемы и при стирке дают значительную усадку.

К креповым тканям этой подгруппы относится креп-марокен, вырабатываемый по типу крепдешина: в основе - комплексная нить, создающая застил, в утке – креповый шелк. Вискозный шелк имеет более низкую креповую крутку, поэтому зернистость поверхности менее выражена. Гладьевые ткани вырабатываются в широком ассортименте, на основе комплексной нити и шелка пологой крутки, простыми переплетениями, что обуславливает их прочность и гладкую поверхность. Выпускают много тканей классических структур: маркизет-полотняного переплетения из шелка повышенной крутки, полупрозрачная, жесткая, сыпучая ткань; шотландка – полотняного или саржевого переплетения, пестрочная в клетку; атлас – ткань атласного переплетения и сатин – сатинового переплетения, применяется в качестве подкладочных и бельевых; сатин «шанжан» с переливами окраски за счет использования в основе и утке нитей разного цвета. Выпускаются

также саржа обыкновенная и «шанжан» атлас корсетный. Вискозные подкладочные ткани наиболее стойки к истиранию.

Ткани из ацетатного шелка. По сравнению с вискозными они более мягкие и упругие, менее сминаемые, имеют приятное туше, умеренный блеск, хороший внешний вид и незначительную усадку. Недостатки: образование во влажном состоянии при повышенной температуре трудноудожимых заломов. При трении ткани электризуется. В производстве тканей из ацетатного шелка используют комплексную нить, шелк полый, фасонной, креповой крутки. Креповая нить увеличивает упругость ткани, не придавая поверхности зернистости; эта нить вводится в уток для предотвращения вытягивания ткани. Переплетения применяют с короткими перекрытиями – полотняное, саржевое, комбинированное. Ткани имеют хорошую застилистость для обеспечения большей связанности нитей, так как гладкие тонкие нити легко расползаются в швах.

Ткани выпускаются гладкокрашеные, набивные, с эффектом лаке. Применяют их для пошива легкого женского конфекциона, мужских сорочек, детских платьев. Выпускаются гладьевые и жаккардовые ткани. Ткани из триацетатного шелка. Эти ткани отличает высокая несминаемость, стабильность размеров, устойчивость к высокой температуре глажения. Ткани легкие с приятным туше, хорошей драпируемостью. Благодаря термопластичности ткани отделки плиссе и гофре хорошо сохраняются. Недостатки: электризуемость, неустойчивость к трению, небольшая прочность на разрыв, раздвижка нитей в швах. Шелк используют в виде комплексных, фасонных нитей, муслина. Для тканей характерны переплетения с короткими перекрытиями – полотняное, саржевое, диагональное, комбинированное и др. По отделке ткани выпускаются отбеленные, гладкокрашенные, но преимущественно набивные. Применяют антистатическую и несминаемую пропитки. Выпускаются различные в зависимости от строения нитей, гладьевые и в большом ассортименте жаккардовые ткани.

Ткани комбинированные и искусственных волокон. Комбинируя разные волокна, получают ткани с заданными, улучшенными свойствами. Выпускаются креповые, гладьевые и жаккардовые ткани. Креповые ткани выпускаются несколько структур:

- основа мооскреп из вискозного и ацетатного шелка. Они характеризуются мягкостью, некоторой шерстистостью, малой сминаемостью, хорошими гигиеническими свойствами. Недостатки: склонность к деформации (вытяжка и усадка);

- основа из ацетатного шелка, уток из вискозного крепа. Эти ткани достаточно мягкие, упругие с малой усадкой. Вискозный шелк обуславливает креповый эффект, улучшает гигиенические свойства и прочность на истирание.

- основа ацетатный шелк, уток из мооскрепа в два сложения. Эти ткани мягкие, шерстистые, утяжеленные с незначительной деформацией по основе

- основа – триацетатный шелк и уток мооскреповый. Отличаются термоустойчивостью.

Гладьевые ткани выпускаются нескольких типов: основа - вискозная, уток – ацетатный и наоборот; основа – вискозная, уток – триацетатный и наоборот. Эти структуры используются для изготовления подкладочных тканей, саржи, сатина, атласа. Ацетатцеллюлозные нити придают тканям мягкость, приятный блеск, снижают массу. Вискозный шелк обуславливает прочность на истирание, и как недостаток – значительную усадку. Выпускаются облегченные ткани. Их вырабатывают из комплексных оцетатных и триацетатных нитей. Они матовые, струящиеся, более полно удовлетворяют требованиям моды.

Выпускаются также жаккардовые ткани, основа – вискозная, уток комбинированный из вискозного и ацетатного шелка. За счет разной усадки на поверхности образуется эффект типа клоке. Ткань костюмно-платьевая.

Ткани из искусственных нитей с другими волокнами. Ткани этой Группы – результат поиска рациональных структур путем комбинаций волокон и структурных элементов. В основе тканей применяют искусственные нити, в утке – хлопчатобумажную и штапельную пряжу, комплексные, фасонные и высокообъемные нити. Используют разнообразные переплетения. Ткани выпускаются отбеленными, гладкокрашенными, меланжевыми, пестроткаными. По назначению их подразделяют на сорочные, подкладочные, бельевые, платьево-костюмные, платьевые, галстучные, мебельные.

Ведущие в этой группе – ткани из текстурированных и фасонных нитей: эластика, акона, гофра, полиэлана, триацетатно-капронов и петельной и другие. Они имеют приятное туше, незначительную усадку, мягкое, шерстистое малосминаемые, хорошо драпируются, однако для них характерна сыпучесть, раздвигаемость в швах. В зависимости от строения текстурированных нитей изменяются свойства тканей. Так использование крученого капрона придает тканям жесткость, снижает драпируемость. Профилированный капрон придает тканям искрящий блеск. Высокоэластичные нити применяют в утке, так как они придают тканям значительную растяжимость.

Жаккардовые ткани выпускаются в узком ассортименте. Жаккардовое переплетение подчеркивает эффектность применяемых профилированных, текстурированных, металлических нитей.

Ткани из синтетических нитей. Эти ткани износостойчивые, безусадочные, жестковатые и упругие, немнущиеся, матовые или блестящие. Их выработывают из однониточных, комплексных, крученых, текстурированных, профилированных, модифицированных полиамидных и полиэфирных нитей. Для большей устойчивости структуры используют переплетения с короткими перекрытиями. Ткани могут быть белыми, окрашенными, набивными, с тиснением и лаке. Они имитируют ткани из натуральных волокон. Например, шелкоподобные ткани – легкие, тонкие, полупрозрачные, по туше и внешнему виду напоминают креп-шифон, жоржет, крепдешин. Для создания шерстистости используют текстурированные, комбинированные и фасонные нити, переплетения шелкоузорчатые и жаккардовые.

Ткани из синтетических нитей с другими волокнами. Эта группа тканей очень перспективна, ассортимент ее разнообразный и постоянно расширяется, что обуславливается возможностью сочетания разных волокон для создания наиболее оригинального оформления. Их выработывают из полиалидных и полиэфирных комплексных и модифицированных, и текстурированных нитей в сочетании с ацетатным и триацетатным шелком, смешанной пряжей, металлическими нитями. Характерный признак этих тканей – использование в основе синтетических нитей. Выпускаются гладьевые ткани (сорочные, блузочно-платьевые, плащевые, подкладочные) и жаккардовые.

Ткани из искусственных волокон в смеси с другими волокнами. Штапельные ткани обладают хорошими гигиеническими свойствами, формоустойчивостью. Недостаток – усадка до 10%. Их подвергают несминаемой и безусадочной отделке. Ткани выработывают из однониточной, крученой, фасонной пряжи. Крученая пряжа повышает упругость тканей, фасонная увеличивает их толщину, массу придает несминаемость. Применяемые переплетения: полотняное, саржевое, репсовое, мелкоузорчатое, комбинированное, жаккардовое. По отделке ткани могут быть отбеленными, гладкокрашенными, меланжево-пестроткаными, набивными.

Капроновое волокно (15-30%) в составе штапельных тканей повышает прочность, несминаемость, формоустойчивость, а триацетатное волокно сообщает тканям мягкий гриф. В ассортименте этой группы: полотно, саржа, шотландка, репс. Плательные ткани выпускаются по типу шелковых и

шерстяных; костюмные – по типу шерстяных трико. Назначение: сорочные, платьевые, костюмные.

Ткани из синтетических волокон в смеси с другими волокнами. Эта группа тканей очень перспективна. Ткани вырабатывают из хлопколавановой и вискозно-лавсановой пряжи с содержанием лавсана 60-67%. Лавсановое волокно придает тканям несминаемость, шерстистость, прочность, формоустойчивость. Хлопковое и вискозное волокна улучшают гигиенические свойства. Ткани полотняного переплетения. Масса 118-273%. Сорочные ткани лавсано-вискозной и лавсано-хлопковой пряжи по сравнению с чистохлопчатобумажными и вискозными меньше сминаются, легко стираются, быстро высыхают, имеют хороший внешний вид. Вырабатывают их из пряжи разной линейной плотности. Выпускаются ткани малой материалоемкости – разреженные, они имеют высокие гигиенические свойства, а также и эксплуатационные свойства, гладкокрашенные или меланжево-пестротканые, набивные. Костюмные и платьевые ткани вырабатывают классическую структуру с эффектами пряжи: непроряд, штрих, жаспе, мушковатость, ворсистость

Контроль за качеством предполагает проверку соответствия показателей качества тканей требованиям нормативно-технической документации. Оценка уровня качества означает выбор номенклатуры показателей качества, определение их числовых значений, выбор базовых и расчет относительных показателей. Особо важное значение имеет оценка уровня качества специальной ткани. В этом случае основной показатель уровня качества ткани - это соответствие ее назначению. Согласно назначению ткани, выбирают те или иные показатели для оценки ее качества. Кроме того, необходимо учитывать следующие показатели: эксплуатационные, гигиенических свойств, эстетические, технологические, а также волокнистый состав и структуры показатели тканей.

Для шелковых тканей бытового назначения, независимо от волокнистого состава, общие показатели включены в ГОСТ 4.6-85 - это ширина, поверхностная плотность, плотность ткани на 10 см. по основе и утку, разрывная нагрузка, устойчивость окраски в баллах и художественно-эстетические показатели. К дополнительным, в зависимости от волокнистого состава, показателям качества относятся прочность на раздирание, стойкость к раздвигаемости, осыпаемости, образованию пилинга, прочность закрепления ворса, стойкость к истиранию, гигроскопичность, паро- и воздухопроницаемость, электризуемость, драпируемость жесткость, несминаемость, белизна, прозрачность.

ГЛАВА II. СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ ШЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

§2.1. Состояние полимерных композиций и их применение при модификации натуральных волокон

Современную эпоху можно назвать веком полимеров и композиционных материалов. Композиционными называют материалы, полученные из двух или более компонентов и состоящие из двух или более фаз [3, с. 1-2; 54, с.57-65; 53, с.3-12]. Один компонент (матрица) образует непрерывную фазу, другой является наполнителем. Композиционные материалы являются гетерогенными системами и могут быть разделены на три основных класса:

- Матричные системы, состоящие из непрерывной фазы (матрицы) и дисперсной фазы (дискретных частиц).
- Композиции с волокнистыми наполнителями.
- Композиции, имеющие взаимопроникающую структуру двух или более непрерывных фаз.

Преимущества гетерогенных полимерных композиций по сравнению с гомогенными полимерами:

- повышенная жесткость, прочность, стабильность размеров. 2. повышенная работа разрушения и ударная прочность.
- повышенная теплостойкость.
- пониженная газ и паропроницаемость.
- регулируемые электрические свойства.
- пониженная стоимость.

Нельзя достичь сочетания всех этих свойств в одной композиции. Кроме того, достижение преимуществ часто сопровождается появлением нежелательных свойств (затруднение течения, следовательно, формование, ухудшение некоторых физик- механических свойств) [3, с. 1-2; 54, с.57-65; 53, с.3-12;56, с.180;100, с.220]. Широкое варьирование свойств композиций может быть достигнуто только изменением морфологии и прочности сцепления между фазами. Для равномерной передачи внешнего воздействия через матрицу и распределения его на все частицы наполнителя необходимо прочное сцепление на границе матрица – наполнитель, достигаемое за счет адсорбции или химического взаимодействия [3, с. 1-2; 54, с.57-65; 53, с.3-12;56, с.180;100, с.220].

Название композитов отвечает природе волокон, ориентация волокон определяет переход от наполненных пластмасс к армированным пластикам.

Это система ориентированных волокон, скрепленных полимерной матрицы. К пластикам относят материалы, неизменным компонентом которых является какой – либо полимер, находящийся в период формирования изделий в пластичном или вязкотекучем состоянии, пластики могут быть однородными или гетерогенными [3, с. 1-2; 54, с.57-65; 53, с.3-12;56, с.180;100, с.220].

Механизм взаимодействия компонентов ПКМ в простейшем варианте, когда полимер армирован однонаправленными непрерывными волокнами и подвергается растяжению в направлении их ориентации, деформация компонентов одинакова и возникающие в них напряжения пропорциональны модулю упругости волокон и матрицы. Если в этой же модели волокна будут дискретными, то распределение напряжений оказывается неоднородным по длине волокна [3, с. 5-6; 51, с. 5-6; 56, с.180;100, с.220]. Напряжение на концах волокна отсутствует, но возникают касательные напряжения на границе волокно матрица, которые постепенно вовлекает волокно в работу. Рост растягивающих напряжений в волокне продолжается до тех пор, пока они не достигнут среднего уровня напряжений, наблюдающихся в непрерывном волокне. Соответственно длину, на которой это происходит, называют «неэффективной». С увеличением деформации «неэффективная» длина растет и достигает максимального значения при напряжении, соответствующем прочности волокна. В этом случае «неэффективную» длину называют «критической» l . Она является важной характеристикой взаимодействия композитов и может быть рассчитана по формуле Келли [51, с.26-49;3, с. 6; 54, с.57-65; 56, с.180;100, с.220]:

$$l_{кр}/d_{вол} = \sigma_{вол}/2\tau_{мат} \quad (2.1)$$

где $d_{вол}$ и $\sigma_{вол}$ – диаметр и прочность волокна;

$\tau_{мат}$ – предел текучести матрицы или адгезионная прочность системы.

В зависимости от прочности волокон и типа полимерной матрицы соотношение $l_{кр}/d_{вол}$, может варьироваться от 10 до 200; при

$$d_{вол} \approx 10 \text{ мкм}, l_{кр} = 0,15-2,0 \text{ мм}.$$

Из приведенных рассуждений следует, что при переходе от непрерывных волокон к дискретным часть длины каждого волокна не будет воспринимать полной нагрузки [51, с.52-56;3, с. 6-7]. Чем короче армирующее волокно, тем меньше его эффективность. При $l < l_{кр}$ матрица ни при каких обстоятельствах не может передать волокну напряжение, достаточное для его разрушения. Из этого следует, что армирующая способность коротких волокон (увеличение упругопрочностных характеристик полимера) весьма невысока. Особенно если учесть ориентацию волокон, которая в таких материалах не бывает идеальной. Структура материалов на основе коротких волокон скорее хаотичная.

Преимущество коротковолокнистых наполнителей определяется возможностью высокоскоростной переработки материалов в изделия. Однако в процессе литья или экструзии происходит дополнительное разрушение волокон, длина которых обычно уменьшается до 0,1-1 мм [51, с.52-56;3, с. 6-7; 3, с. 7; 51, с. 117-152; 56, с.180;100, с.220].

При переходе к дисперсному порошкообразному наполнителю возможность передачи напряжения от матрицы к наполнителю настолько снижается, что его вклад в увеличении прочности композита начинает конкурировать со снижением прочности матрицы из-за возникающей неравномерности напряжений и развития дефектов. Из-за этого прочность такого композита обычно не увеличивается по сравнению с прочностью матрицы (иногда даже несколько снижается) [3, с. 7; 51, с. 117-152].

Основная причина упрочнения – изменение направления роста трещин при их соприкосновении с твердыми частицами наполнителя. Наиболее вероятное направление роста трещины перпендикулярно направлению действия приложенной силы. Если в этом направлении находится частица наполнителя, то трещина должна менять свое направление по касательной к поверхности частицы. Следовательно, если частицы имеют форму волокон и вытянуты в направлении действующей силы. Распространение трещины вдоль частиц наполнителя исключается [56, с.180;3, с. 7-8;51, с.8-36].

Элементарные волокна обладают весьма высокими прочностными характеристиками, в десятки раз превосходящими прочность объемных образцов.

При испытании элементарных волокон наблюдается большой разброс экспериментальных значений прочности. Поэтому обычно испытывают не менее 50 образцов, находят среднее значение σ и его дисперсию. Исходя из гипотезы слабого звена [3, с. 8; 54, с.64-65], Вейбулл получил следующее уравнение вероятности разрушения $P(\sigma)$ образца при напряжении σ и длине образца L :

$$P(\sigma) = 1 - \exp(-L\alpha\sigma^\beta), \quad (2.2)$$

константы которого α и β определяются из экспериментально полученного распределения прочности элементарных волокон. Параметр P характеризует дефектность образцов.

Значения коэффициента β варьируются от 3-5 для обычных и до 10-12 для «неповрежденных» стеклянных волокон. Реально редко имеют дело с элементарным волокном, обычно с пучком, состоящим из множества волокон. Согласно теоретическим представлениям Даниэльса, снижение прочности пучка несвязанных между собой волокон по сравнению со средней прочностью σ вол определяется дисперсией их прочности. В

процессе нагружения при достижении предела прочности какого-либо волокна оно рвется и более не участвует в работе [56, с.180;100, с.220; 3, с. 8; 54, с.64-65]. Усилие перераспределяется на целые волокна, процесс продолжается до момента лавинообразного разрушения большей части, а затем и всех волокон в нити (пучке). При $\beta=10$ прочность нити σ составляет примерно 80% средней прочности элементарного волокна. Анализ диаграммы нагружения нити $\sigma - \epsilon$ дает возможность проследить весь процесс постепенного разрыва волокон. Он позволяет также выявить некоторые дефекты нити, в частности, неоднородность (разнонатянutosть) волокон, усиливающую неодновременность их разрушения. Взаимодействие (связанность) волокон, обусловленная круткой или частичной склеенностью, проявляется в характере диаграмм $\sigma - \epsilon$, которые становятся более линейными [53, с. 3-10; 3, с. 9]. Коэффициент Вейбулла β для несвязанного пучка волокон должен оставаться таким же, как для элементарных волокон: в случае их связанности β имеет тенденцию к увеличению [3, с. 8; 54, с.64-65].

Полимерная матрица, связывающая пучок в единое целое - микропластик - приводит к повышению его прочности. При этом прочность практически не зависит от длины образца ($\beta = 30-50$), что свидетельствует об изменении механизма разрушения. Дело в том, что разорванное в каком-либо месте волокно не перестает воспринимать нагрузку, как в нити, а продолжает работу при том же уровне напряжений, что и в соседних волокнах. Это происходит на расстоянии $l_{кр}$ от места разрушения в соответствии с механизмом, который рассматривался выше для материалов на основе коротких волокон [76, с.18-29; 3, с. 9-10].

Согласно статистической теории прочности, разработанной Гурландом и Розеном, разрушение однонаправленного композита при растяжении происходит путем накопления разрывов, сцепления волокон в полимерной матрице [76, с.18-29; 3, с.9-10]. В этом случае теоретическая прочность волокон σ_p^T в композите равна прочности несвязанного пучка волокон «критической» длины $l_{кр}$.

$$\sigma_p^T = (\beta l_{кр} e)^{-1/\beta} \quad (2.3)$$

На практике процесс дробления волокон не удается довести до конца. Обычно он прерывается возникновением и развитием магистральной трещины из-за перенапряжений в сечении, где накапливается наибольшее количество дефектов, или расслаиванием на границе раздела волокно - связующее. Этот механизм позволяет получать наиболее высокие значения прочности, поскольку связан с диссипацией энергии для образования больших свободных поверхностей. Исходя из этого, при рассмотрении вопроса о реализации прочности волокон в композите целесообразно

сопоставлять экспериментальные значения $\sigma_{\text{вол}}$ с прочностью σ_p^T , которая могла бы быть при реализации механизма сцепления волокон [76, с.71-109;3, с. 6-7]:

$$K_p = \sigma_{\text{вол}} / \sigma_p^T, \quad (2.4)$$

где K_p - коэффициент реализации прочности. В настоящее время рассматривается два основных варианта механизмов разрушения: разрушение вследствие потери устойчивости волокон на упругом основании; расслоение материала от воздействия сдвиговых напряжений [3, с. 8; 54, с.64-65; 56, с.180;100, с.220;129, с.332].

§ -2.2. Современные способы модификации шелковых волокон

Натуральный шелк обладает целым рядом ценнейших отребительских свойств, а также присущими только ему специфическим грифом, блеском и приятным туше. Ткани из шелковых нитей полно удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к тканям. Они легки, отличаются высокой упругостью, красивым внешним видом, малой сменяемостью, особым изяществом. Из него готовят платьевые ткани, в основном группы нарядных, ткани для национальной одежды и некоторые материалы технического назначения. Известно, что из шелковых волокон можно производить ткани, разнообразные по плотности и драпируемости, прозрачности и текстуре. Поэтому производство натурального шелка во всех странах, производящих этот ценный вид текстильного сырья, растет из года в год [153, с.135-137].

К настоящему времени доля натурального шелка в балансе шелковой промышленности снизилась и составляет менее 3%.

В настоящее время на шелкомотальных предприятиях Республики Узбекистан, выход шелка-сырца, не превышает по отрасли 28-30 % при шелконосности оболочки коконов 50-53%. В то же время у японских шелководов, этот показатель составляет 44-46 %. Качество производимого шелка-сырца также низко и не соответствует международным стандартам. Степень использования волокнистых отходов натурального шелка, являющихся ценным текстильным и биологическим сырьем, также остается очень низкой и не превышает 12% от массы коконов, в то время как их фактическое содержание составляет 22-23% [153, с.39-40].

В рамках научных результатов изучения процессов подготовки нитей из натурального шелка к ткачеству, принадлежат ученым: Х.А. Алимовой и др., были созданы научно-технические основы, изучены и решены многие задачи указанной проблемы. Зарубежные ученые Ф. Накагава и др исследователи

внесли значительный вклад в развитие теории формирования коконных нитей [95, с.36;153, с.40-42; 85, с.53-66].

Шелк относится к белковым волокнам, отличается от других природных волокон (хлопковых, льняных, шерстяных) отсутствием клеточного строения. Шелк обнаруживает большое сходство с искусственными и синтетическими волокнами [3, с. 8; 54, с.64-65].

Нить, отделенная от тутового шелкопряда, состоит из двух рядом лежащих нитей фиброина, покрытых снаружи и соединенных между собой шелковым клеем-серицином. Освобожденное от серицина неповрежденное шелковое волокно имеет вид гомогенной бесструктурной нити. С помощью химических и механических (раздавливание, трение) воздействий можно вызвать продольное расщипление волокна на более тонкие волоконца – фибриллы[3, с. 8; 54,с.64-65; 56,с.180;100,с.220;129,с.332].

Помимо фиброина и серицина – веществ белковой природы в состав коконной нити входит небольшое количество соединений, извлекаемых эфиром и этиловым спиртом. В шелковом волокне, имеющем естественную желтую, зеленую окраску, содержится небольшое количество красящих веществ. Так, в состав коконной нити может входить 70–75 % фиброина, 25–30 % серицина, 0,5–0,6 % веществ, извлекаемых эфиром, 1,5–2,5 % веществ, извлекаемых спиртом, и 1–1,7 % минеральных веществ. Содержание всех этих веществ непостоянно, а изменяется в довольно широких пределах, зависящих от природы шелкопряда, а также от места и условий выкормки. [96, с.16; 153, с.39-40; 6, с. 28-29; 85, с.48-52].

Шелк относится к белковым волокнам, отличается от хлопковых, льняных, шерстяных отсутствием клеточного строения. Шелк обнаруживает большое сходство с искусственными и синтетическими волокнами. [95, с.36; 96, с. 16;].

Нить, отделенная от тутового шелкопряда, состоит из двух рядом лежащих нитей фиброина, покрытых снаружи и соединенных между собой шелковым клеем-серицином. Освобожденное от серицина неповрежденное шелковое волокно имеет вид гомогенной бесструктурной нити. С помощью химических и механических воздействий можно вызвать продольное расщипление волокна на более тонкие волоконца – фибриллы[95,с.36; 96, с. 16;].

В полипептидной цепочке фиброина имеются участки, в построении которых принимают участие простейшие по структуре аминокислоты (глицин, аланин, серин), а также участки, в построении которых принимают участие и другие, более сложные, аминокислоты, входящие в состав

фиброина. Особенностью фиброина является высокое содержание главным образом глицина и аланина, а также серина и тирозина; суммарный выход глицина и аланина из 100 г фиброина составляет 75 г [92, с.34;95, с.36; 96, с. 16;].

Другой важной особенностью фиброина является высокое содержание в нем простейших аминокислот - аланина и глицина, что придает устойчивость образовавшейся β -конфигурации, возможность высокой ориентации полипептидных цепей в волокне и эффективного межмолекулярного взаимодействия. В настоящее время первичная структура фиброина полностью не расшифрована. Решение вопроса о конечных аминокислотах усложняется трудностью удаления серицина без деструкции фиброина. [92, с.34;6, с.251-252; 4, с. 80-83].

Важнейшим свойством фиброина является легкость изменений формы молекулы, связанная с особенностями его аминокислотного состава и отсутствием внутри частиц связей более стойких, чем водородные. Фиброин относится к фибриллярным белкам. Молекулярная масса по скорости осаждения в ультрацентрифуге - 84000, по вязкости - 55000. Молекулярная масса, рассчитанная по данным определения конечных аминокислот, оказалась 84000 - 100000 [92, с.34;52, с.78;90, с. 20].

Другое направление исследований по модификации НШ основано на устранении его недостатков, которые выявляются в процессе эксплуатации и снижают качество изделий из него. Традиционно повышение качества текстильных материалов проводится на этапе заключительной отделки. Химическая отделка предполагает нанесение разнообразных по химической и физической природе отделочных препаратов на полотна ткани с целью улучшения их внешнего вида. Для текстильных материалов из природных волокнистых материалов проводятся такие как получение специального грифа, умягчение, наполнение, либо придание устойчивости к внешним воздействиям и сообщения специальных свойств - малосминаемости, малоусадочности, устойчивости к загрязнениям разного вида, антистатических, гидрофобных свойств и т.д. [104, с.12;52, с.78;90, с. 20].

При заключительной отделке изделий из НШ особое внимание уделяется усадке, формоустойчивости и светачувствительности, так как они сильно влияют на ее качество. Проблемой получения качественной отделки НШ является сохранение присущих шелковому волокну легкий блеск, мягкость, эластичность и драпируемость [52, с.78;2, с.432;85, с.53-55]. Вследствие широко применяемые препараты в массовом производстве для других текстильных материалов имеют определенные ограничения на практике для НШ. Однако изучения информации о существующей

традиционной технологии, теоретических основах процесса отделки и вновь разрабатываемых составов и технологий поможет решению поставленной задачи [52, с.78;90, с. 20;104, с.12].

Все многообразие существующих в настоящее время препаратов, применяемых для придания текстильным материалам эффекта малосминаемости, традиционно сводится к трем большим группам. В основу классификации положен принцип различной активности предконденсатов как при взаимодействии их с волокном, так и в реакции смолообразования при использовании в различных условиях отделки [5, с. 15-18; 6, с. 28-35]. К первой группе относятся полифункциональные соединения, молекулы которых помимо групп, способных взаимодействовать с волокном, содержат более активные группы, определяющие повышенную склонность молекул таких соединений взаимодействовать между собой. Это приводит к преимущественному смолообразованию с участием обоих типов функциональных групп препарата, а взаимодействие с волокном осуществляется лишь за счет небольшого числа активных гидроксильных групп препарата. Таким образом, рассматриваемые соединения образуют в аморфных областях волокна плотную нерастворимую полимерную смолу сетчатой структуры, прочно связанную химическими и водородными связями с волокном. Вследствие повышенной способности к смолообразованию препараты первой группы, как правило, не обладают высокой устойчивостью при хранении [90, с. 20;5, с.136; 6, с.238-239].

Наиболее простым соединением этой группы является ДММ, которая является продуктом реакции мочевины и формальдегида. Технический продукт, известен под промышленным названием Карбамол б/м. Помимо ДММ, он содержит около 10% МММ, свободный формальдегид и 10-12% мочевины [52, с.78;90, с. 20].

Другими широко распространенными препаратами этой группы являются продукты реакции меламина с формальдегидом. Поскольку молекула меламина содержит три свободные аминогруппы, при реакции его с формальдегидом могут образовываться различные по степени замещения соединения, среди которых наибольшее применение нашли триметилломеламин и гесаметилломеламин [52, с.78;90, с. 20].

Увеличение числа свободных метилольных групп делает производные меламина еще более склонными к реакции самоконденсации, чем ДММ. Для повышения устойчивости метилольные производные меламина подвергают алкилированию. Продукт метилирования метилолмеламина, получаемый в результате этерификации по метилольным группам, известен под названием метазин [52, с. 78; 104, с. 12].

Продукт оксиэтилирования метилолмеламина, представляющий собой смесь гликолевых эфиров N-оксиметилольных производных меламина, выпускается под названием гликазин [52, с. 78; 7, с. 432; 8, с. 207].

Исследованиями авторов [52, с. 78; 9, с. 280; 6, с. 241-242] было установлено, что при переходе от традиционных фиксирующих сред (горячий воздух, перегретый водяной пар) к водно-органической среде эффективности отделки, улучшается, что объясняется изменением характера «сшивки» полимеров. При фиксации отделочных препаратов в среде перегретых паров азеотропа в сравнении с горячим воздухом количество образующихся поперечных связей снижается, а их длина возрастает, упругие свойства материала при этом улучшаются.

Существенно улучшить физико-механические показатели аппретированной ткани позволяет предварительная плазменная обработка ее перед процессом малосминаемой отделки. По мнению ряда исследователей [52, с. 78; 10, патент 2307207 Россия], в некоторых случаях увеличение разрывных характеристик аппретированных тканей, подвергшихся плазменной обработке на 5-70 %, по сравнению с исходными, неотделанными, объясняется более высокой адгезией волокон друг к другу [52, с. 78; 6, с.12-13; 11, с. 4-6; 101, с. 22; 104, с.12].

Проведено исследование по применению для малоусадочной отделки текстильных материалов препаратов, на основе модифицированных мочевиноформальдегидных предконденсатов термореактивных смол. Проведенные исследования свидетельствуют о том, что препараты на основе эфиров диметилолмочевины могут успешно использоваться для малоусадочной отделки текстильных материалов из хлопковых волокон [52, с. 78; 6, с.248-250; 12, с. 74-78]. Качественные показатели усадки текстильных материалов при использовании отделочных препаратов достигнуты только при применении смешанных катализаторов на основе хлорида магния и органических кислот. Образование смолы происходит под действием высокой температуры [52, с. 78; 13, с. 56-59; 6, с.227-229].

В последние годы объем выпускаемых авровых тканей «Хан-Атлас» резко возрос и почти полностью удовлетворяет потребительский спрос населения. Поэтому появилась необходимость расширять их ассортимент и повысить качество колористического оформления. Специфика развития производства шелковых тканей в нашей Республике такова, что значительная доля в общем объеме пуск изделий из натурального шелка принадлежит тканям национального ассортимента «Хан-Атлас» [52, с. 78; 104, с. 12].

В Великобритании изучили обработки ткани из НШ. Ткань пропитывают коллоидной меламиновой смолой и неионным силиконовым

эластомером. Благодаря такой обработке улучшается их несминаемость и устойчивость к стирке при сохранении качества этих тканей на ощупь [6, с.231-232;14, с.62-66].

В работе [52, с. 78; 15, с.17] показано возможность устранения образования складок в результате влажных обработок тканей из шелка тутового шелкопряда. Обработка ткани смолистыми веществами придает привесу увеличивается сопротивление к сжатию во влажном состоянии. Устойчивость привеса оценена многократной стиркой и обосновывается образованием химической связи смолы с НШ [52, с. 78; 104, с. 12].

Для некоторых способов придания тканям свойств несминаемости интерес представляют метилольные производные этиленмочевины и другие аналогичные препараты диметилольные производные триазинонов [52, с. 78;16, с.68-70; 6, с.168-169].

Одним из наиболее радикальных способов перехода к заключительной отделке с малым содержанием формальдегида является синтез новых отделочных препаратов. Американским ученым был разработан отделочный препарат для заключительной отделки с пониженным содержанием формальдегида. Препарат разработан на основе полигидроксиалкилмеламина [52, с. 78;17, с.239; 18, с. 62].

Изучены упругие свойства шелковой ткани, аппретированной мало- и безформальдегидным аппретами во влажном состоянии и восприимчивость окраски в процессе печати [52, с. 78;19, с.19-28]. Малоформальдегидный аппрет синтезирован на основе триэаноламина и безформальдегидный аппрет на основе лимонной кислоты в присутствии $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Установлено, что качество отделки и окраски, полученные основными и анионными красителями зависит от состава и параметрами заключительной отделки.

Переход от более дешевых по производству и применению традиционных формальдегидсодержащих сшивающих и других отделочных препаратов к мало- и не содержащим формальдегид соединениям решает очень актуальные проблемы экологии и токсикологии [52, с. 78;20, Р.119-122; 21, с. 45-47]. Научными сотрудниками ТИТЛП предлагается использовать малоформальдегидный препарат отечественного производства - АЦФ смолу. Простота синтеза доступность сырья и относительно низкая стоимость АЦФ-смолы является причиной интереса к ней как с научной, так и с практической стороны [52, с. 78;22, патент № 1-43067 Япония, с.33].

В третью группу входят отделочные препараты, предназначенные для придания тканям эффекта несминаемости в мокром состоянии. Это прежде всего производные дивинилсульфона, такие как: сульфатные, тиосульфатные

соединения, бета-оксиэтилсульфон и динатриевые соли бета-сульфония. Последний препарат выпускается за рубежом под названием сульфикс А [52, с. 78;23, с.119-122;]. В эту же группу препаратов можно включить производные эпихлоргидрина, в частности дихлорпропанол и диглицидиловый эфир 1,4-бутилдиола [52, с. 78;24, с. 101-103].

Традиционная заключительная отделка ткани из шелка имеет сходство с отделкой искусственных целлюлозных волокон и предполагает обработку аминформальдегидными смолами по плюсовочно - термофиксационному способу с промежуточной сушкой (привес смолы 10%, температура термообработки 135°C, время 3 мин). Такая отделка в основном увеличивает суммарный угол восстановления в сухом состоянии [101, с.22;25, с.161-165]. Однако, при использовании глиоксальных смол и поликарбоновых кислот [101, с.22; 26, с.23; 24, с. 101-103] глубина цвета образцов, окрашенных кислотными и прямыми красителями, снижается.

Исследовано катионоактивных агентов для заключительной отделки шерсти, шелка и тканей нейлона [27, с.28-33]. В качестве аппрета использованы две формы нашатырного спирта и лимонной кислоты. Авторы утверждают в процессе обработки тканей в диапазоне температур между 70 и 130°C происходит полимеризация аппрета на поверхности ткани, что показано определением количественного содержания азота. В результате увеличивается вес, повышается формоустойчивость и качество окраски кислотными красителями, снижается усадка тканей [52, с. 78;101, с.22].

Особенно мало работ, где бы исследовались изменения в молекулярной и надмолекулярной структуре шёлка в зависимости от воздействия тепла, света, радиации, влаги и др. внешних факторов [28, С.19-24; 35, с.153-158;108, с.135].

Несмотря на обширность и многогранность исследований структуры и свойств природных полимеров шёлка многие вопросы, касающиеся их тонкой структуры, структурной механики, изменения надмолекулярной структуры волокон изучены недостаточно, к ним можно отнести работы Сажин Б.И., Гуль В.Б., Тугов И.И., Силиныш А., Бах Н.А. и др. исследователей [29, с. 160; 30,с. 240; 31,с. 432; 32, с. 64; 33,с. 134; 34, с.226; 108,с.135].

Учеными Японии исследован способ изготовления безусадочной шелковой ткани. Изготовление шелковой ткани переплетением двухкомпонентной нити с шелком сырцом (двухкомпонентная нить получена взаимным скручиванием нитей, полученных с помощью нитей высокой крутки и извитого шелка сырца) отличается с тем, что для получения 2х компонентной нити в качестве известного шелка-сырца используют извитой

шелк-сырец из которого удален серицин и который подвергнуть, шлихтованию, а в качестве нити высокой крутки используют нить, полученную круткой шелка-сырца перед обесклеиванием, равной 1000-4000 раз/м. Используя шелк-сырец перед обесклеиванием и двух компонентную нить изготавливают шелковую ткань. Ткань запаривают при 100-130⁰С. Затем с помощью протеазол осуществляют обесклеивание шелка ферментацией [52, с. 78; 36, патент № 62257644, Япония, с.71].

Для предотвращения усадки шелковых тканей, ткань помещают в жидкий полидиметилсилоксан и проводят термообработку при > 100⁰С [52, с. 78; 37, патент №1-22392, Япония, с. 35].

Японскими учеными была исследована усадка НШ в растворе соли. НШ обрабатывают горячим водным раствором содержащим водорастворимое эпоксисоединение (предпочтительно диглицидиловый эфир этиленгликоля и т.д.) и катализатор. Затем шелк обрабатывают паром и погружают в концентрированный раствор нейтральной соли, например, CaCl₂ или Ca(NO₃)₂, при нагревании для усадки. Из обработанного таким образом НШ получают креповую ткань и растянутую ткань. Шелк, обработанный эпоксисоединением, имеет растворимость 10-40% при обработке раствором едкого натра концентрацией 5% при t= 65⁰С в течении 60 мин [52, с. 78; 38, патент №3-113071, Япония, с. 54].

Ткани из шелка Bombyx Mori химически модифицируют полифункциональными Si -содержащими сшивающими агентами. Модифицированный шелк имеет улучшенную эластичность, практически не приобретает гидрофобности и незначительно снижается прочность при разрыве. Изменение физических свойств авторы связывают с образованием стабильных сшивающих связей между фибриллами шелка и эпоксидными группами. Данные ДСК и ТГА свидетельствуют о более высокой термической стабильности продукта модификации. Исследованы эластичность во влажном и сухом состоянии модифицированного шелка, способность к увлажнению, окрашиванию и растворимость в смеси спирта, CaCl₂ и воды (мольное соотношение 2:1:8, соответственно) [52, с. 78; 39, с. 3579-3580].

Приведенные соединения, предназначенные для придания тканям формоустойчивости и малоусадочных свойств путем химической модификации волокнистого материала, имеют преимущество и недостатки. В зависимости от природы волокнистого материала и области применения их можно использовать те или иные составы и способы заключительной отделки для достижения выше сказанных качеств. Однако сложность осуществляемых технологии, проблемы экологии и токсикологии процесса

заключительной отделки и высокая стоимость применяемых реагентов ограничивает широкое применение их в производстве для разных волокнистых материалов в том числе и для НШ [52, с. 78].

§2.3. О возможности разработки эффективного композиционного полимерного материала для улучшения технологических и структурных свойств натурального шелка

Разработка модифицированных материалов является одним из приоритетных направлений текстильной индустрии. Изделия, полученные из таких материалов, могут быть использованы в качестве одежды для человечества. Таким образом, модифицированный материал должен отвечать определенным требованиям [40, с. 1514-1524;153, с.135-136], а именно: не должен вызывать воспалительной реакции; не должен оказывать токсического, канцерогенного или аллергического действия на организм; должен сохранять функциональные свойства в течение предусмотренного срока эксплуатации [84, с. 25;86, с.125].

Помимо этого, существует ряд требований, предъявляемых к материалу, которые зависят от места его эксплуатации, такими свойствами являются, например, проницаемость, пористость, механическая прочность и др [84, с. 25;].

В настоящее время в текстильной индустрии текстильной индустрии применяются в основном природные материалы. Но применение таких материалов связано с рядом проблем, возникающих при создании изделий, в особенности, недостаточной механической прочностью и различными сложностями при структурировании [86, с.125].

Особый интерес в качестве материала для создания модифицированных конструкций представляет белок - фиброин шелка. Фиброин шелка удовлетворяет всем вышеперечисленным требованиям, а также имеет уникальные свойства, позволяющие использовать его во многих областях текстильной индустрии [86, с.125]..

Формирование шелковой нити происходит в специализированных железах тутового шелкопряда. Биосинтез белков шелка происходит в эпителиальных клетках железы, которые секретируют водный раствор белка с концентрацией 120-150%. По мере продвижения в просвете железы содержание белка увеличивается до 200-300% , а затем под действием снижения рН до 4,9 происходит скручивание фиброина в нерастворимое волокно диаметром 10-25 мкм[86,с.125]..

Шелковая нить состоит преимущественно из двух компонентов: белка

фиброина и водорастворимого клееобразного белка - серицина, который обеспечивает сшивку волокон фиброина в шелковой нити [85, с.62-66;41, с. 19-41]. Серицин является аллергеном и вызывает иммунный ответ, что ограничивает применение шелка, загрязненного серицином, в регенеративной медицине [86, с.125].

Фиброин относится к классу фибриллярных белков и характеризуется присутствием большого количества повторов в его первичной структуре. Основной повторяющийся мотив в первичной структуре этого белка - GAGAGS, на него приходится 95% аминокислотных остатков. Оставшаяся часть имеет аморфное строение и состоит преимущественно из гидрофильных аминокислотных остатков. Такое строение приводит к однородности вторичной структуры фиброина, представляющий собой антипараллельные β -слои, связанные водородными связями. Аморфные участки белка образуют α -спирали и их доля возрастает при гидратации белка. В третичной структуре фиброина выделяют 2 цепи: тяжелую цепь с молекулярной массой 390 кДа и легкую цепь - 26 кДа, присутствующие в отношении 1:1 и соединенные дисульфидными связями, а также гликопротеин P25 с молекулярной массой 30 кДа [86, с.125;153, с.137-138;42, с. 168–178].

Структура фиброина шелка обеспечивает свойства, позволяющие использовать его в качестве материала для модифицированных конструкций [53, с.3-12; 43, с. 699-702,156, с.699-702]. Фиброин способен к быстрому фазовому переходу в нерастворимое состояние из водных растворов под воздействием спиртов и других факторов. Это идеальный материал для производства прочных и одновременно гибких структур. Кроме того, фиброин шелка термостабилен, изделия из него могут стерилизоваться обработкой при температуре до 150°C, а также устойчив к действию протеолитических ферментов, разрушающих белки.

Главное преимущество шелка по сравнению с другими биокомпозиционными материалами заключается в его механических свойствах. Однако некоторые изделия из фиброина шелка являются ломкими, что связано с технологией их получения, в процессе которой повреждается вторичная структура фиброина. Не менее важным свойством является биосовместимость фиброина шелка. Отсутствие иммунного ответа на изделия из фиброина шелка было показано на различных моделях “in vivo” и “in vitro” [86, с.125].

Еще одной важной характеристикой биосовместимого материала является его биodeградируемость. Таким образом, шелк имеет явное преимущество в сравнении с другими материалами в нескольких аспектах,

касающихся биодegradации. Во-первых, при разрушении некоторых синтетических материалов образуются побочные кислые продукты, которые не включаются в метаболические пути организма. В этом отношении фиброин является безопасным, так как продуктами его биодegradации являются аминокислоты, метаболизируемые клетками. Во-вторых, некоторые материалы не могут сохранять механические свойства в течение необходимого времени, напротив, медленная биодegradация фиброина шелка может быть преимуществом для его использования [86, с.125;84, с.25;44, с. 1-12].

К преимуществам фиброина как материала, применяемого в текстильной индустрии можно отнести то, что изделия из него могут быть получены в мягких условиях и их изготовление не требует обработки концентрированными растворами кислот и щелочей, которые могут быть токсичными для организма. Фиброин шелка растворим в воде в конформации а-спирали, и его раствор может сохраняться в течение нескольких дней путем поддержания температуры на уровне комнатной или нейтрального pH. В то же время устойчивость изделий из фиброина шелка может достигаться за счет конформационного перехода в состояние в-структуры [86, с.125;46, с. 295-302].

Не менее важным преимуществом фиброина шелка является возможность формировать из него волокнистые структуры с различными показателями пористости. Пористость является важной характеристикой, и ещё, важно отметить, что в структуре фиброина присутствует большое количество свободных химических групп, которые могут быть химически модифицированы или использованы для создания композитов с другими соединениями [86, с.125; 45, с.516-522], а также композитных материалов с улучшенными свойствами [84, с.25; 47, с.457-470].

Фиброин может быть использован и в составе композитных материалов, присутствие которого в межклеточном матриксе характерно для кожи [86, с.125; 121, с.9-13; 48, с. 1-10]. Другой композитный материал представляет собой смесь фиброина с эластином, который является фибриллярным белком кожи и отвечает за упругость тканей [84, с.25; 49, с. 3049–3060] текстильной индустрии.

В современном текстильном производстве натуральный шелк применяется для изготовления платьевых, блузочных, сорочечных, костюмных, пальтовых, мебельно-декоративных и портьерных тканей, постельного и нательного белья, чулочно-носочных изделий, одежды для грудных детей и материалов специального назначения (в том числе медицинских - шелковые швы незаменимы при многих операциях) [52, с.

78;101, с.22]. В последнее время шелковое волокно активно используется для наполнения подушек и одеял. Такие постельные принадлежности - лучший выход для аллергиков, так как в них не заводится пыль. Кроме того, шелковые ткани применяют в качестве подкладки для костюмов и пальто [86, с.125; 121, с.9-13; 48, с. 1-10;132, с.7].

Шелк очень хорошо драпируется, поэтому его часто применяют в домашнем текстиле. Шелковые шторы и скатерти придают индивидуальность интерьеру, не теряя своего внешнего вида на протяжении долгих лет. Для оформления интерьера помещений разработаны и шелковые обои [132, с.7; 52, с. 78;101, с.22].

Японские ученые выявили, что натуральный шелк является иммуностимулирующим, антиаллергенным и бактерицидным сырьем, особенно благотворно влияющим на женский и детский организмы. Кроме того, найден способ придания натуральному шелковому волокну антибактериальных свойств. Созданная по уникальной технологии ткань с лечебными свойствами называется "Derma Silk" [121, с.9-13;132, с.7; 52, с. 78;101, с.22].

Ученые, занимающиеся исследованиями в области косметологии, установили, что аминокислоты, входящие в состав протеинов шелка, оказывают эффективное увлажняющее действие и делают кожу гладкой и упругой, устраняют ощущение стянутости, разглаживают мелкие морщинки, создают ощущение нежности. Эти свойства шелка определили его широкое применение в производстве лечебной и декоративной косметики. При этом наиболее часто используют три производные шелка: аминокислоты, гидролизированный протеин и шелковый порошок или пудру. Так, в Институте проблем химической физики РАН разработана экологически чистая безотходная ресурсосберегающая технология переработки отходов натурального шелка с получением фиброина [52, с. 78;101, с.22].

Наряду с текстильной промышленностью натуральный шелк широко используется в технике. Это великолепный электроизоляционный материал, из него изготавливают тончайший сита и фильтры, парашюты, покрышки гоночных велосипедов и многое другое. [132, с.7; 50, с. 59-60;85, с.65-66;153, с.39-40]

Корсетные изделия, сшитые из натурального шелка, - не только предмет роскоши, но и удивительно практичная и нужная вещь. Внутренний слой корсета, моделирующего фигуру, выполняют из шелкового атласа или жаккарда, что дает коже возможность дышать и избавляться от излишков влаги, а внешний слой - из шелковой парчи или тафты. Соответственно, корсет не растягивается в процессе затяжки и носки.

Снова входят в моду грубые текстуры и природные натуральные цвета. В этом отношении идеален в использовании "дикий шелк" - гребенчатый очес разной плотности и переплетения. "Дикий шелк" полотняного или репсового переплетения очень хорош в аксессуарах для бани и сауны - такая ткань очень гигроскопична, приятна к телу и отличается высокой энергетикой, поэтому из нее можно шить простыни и полотенца для сауны. Все это можно свести к следующему утверждению: шелк – это незаменимый материал, качественные изделия из которого являются текстильными произведениями искусства [132, с.7; 50, с. 387-390].

Несмотря на то, что шелковая ткань является вдоль и поперек изученной, и известной каждому, применение новых технологий делает её еще более перспективным направлением текстильной промышленности. Доказательством этим словам могут служить следующие примеры. Ткань "Derma Silk" создана совсем недавно, путем присоединения субстанции AEGIS™ к натуральному шелковому волокну. В результате были улучшены качества натурального шелка, и изделия из него приобрели свое новое назначение.

Белье из "Derma Silk" предназначено в первую очередь для людей с проблемной, чувствительной кожей, страдающих различными дерматологическими заболеваниями, такими как атопический дерматит, экзема, акне, дерматомикозы, уртикарии, инфекционные заболевания кожи, трофические заболевания кожи и т.д.

AEGIS (в переводе с греческого языка, означает "щит") представляет собой субстанцию, состоящую из соли четвертичного аммония и продукта силикона – силана. Механизм антибактериального действия AEGIS основан на разрушении стенки микробной клетки в результате 2-х этапного физико-химического воздействия. Субстанция AEGIS™ не утрачивает своей антибактериальной активности в процессе воздействия на микроорганизмы, что обеспечивает постоянную защиту. AEGIS™ обладает активностью в отношении многих микроорганизмов.

Система AEGIS изобретена уже более 30 лет назад в США и с успехом использовалась при изготовлении белья для медперсонала и операционных. Но лишь недавно найден способ устойчивого присоединения AEGIS к волокну натурального шелка путем полимеризации. Благодаря успешному соединению шелка и AEGIS, рассматриваемый материал стал обладателем многочисленных медицинских свойств [132, с.7; 85, с.128-129;50, с. 390-396].

Одежда из натуральных материалов традиционно пользуется большой популярностью. В Китае широкое распространение получила одежда на основе волокна рами (китайской крапивы). Единственным ее недостатком

оставалось возникновение неприятных тактильных ощущений (зуда) при ношении трикотажных изделий. Для решения данной проблемы исследователи открыли метод, основанный на использовании промывочного фермента Yuzhong для отварки текстильных материалов из рами, а также на выборе оптимальных технологических параметров и условий обработки. Этот целлюлозный фермент может быть использован для улучшения тактильных свойств тканей, трикотажных полотен, повышения их мягкости, снижения воздействий вызывающих зуд факторов, повышения износостойкости.

К новым технологиям можно, безусловно, отнести биоструктурирование натурального шелка. Новое волокно под названием "bio-steel", запатентованное компанией Nexia, представляет собой биошелк повышенной прочности, легкий, упругий, гигиеничный, поперечное сечение которого напоминает крест с двенадцатью углами [132, с.7; 50, с. 154-156].

Еще одно интересное направление – это создание паучьего шелка, из которого изготавливают и струны для скрипки, и бронежилеты. В качестве струн для скрипки шелк был использован ученым Сигеёси Осаки из университета Нары, который вот уже в течение тридцати лет изучает свойства паучьего шелка. Для создания этого материала был использован такой вид пауков, как *Nephila Maculata*. Безусловно, такой опыт – всего демонстрация. В реальной жизни это изобретение служит и может служить другим целям, одна из которых будет рассмотрена далее [132, с.7; 55, с.65].

Паучий шелк оказалась в несколько раз прочнее стали, она выдерживает нагрузку в 60 тонн на 1 сантиметр, ею можно было бы легко заменить кевлар в бронежилетах и нейлон в хирургических нитях. Но, к сожалению, так много пауков собрать невозможно, поэтому ученые выделили ген, отвечающий за производство слюны, и передали его козам, чтобы иметь возможность добывать паучий шелк в несколько более крупном масштабе, чем от пауков [132, с.7; 50, с. 155-156].

Необходимо упомянуть об итальянской компании *Manifattura di Valduggia Spa*, где производится волокно нового поколения WSK, в состав которого входят шелк и волокно merino, способные обеспечить идеальный микроклимат, т.е. поддерживать комфортную температуру тела и влажность [132, с.7].

Принцип действия WSK следующий: в состав волокна входит кератин, который присутствует в коже человека. Благодаря кератину WSK способно реагировать на изменения окружающей среды как "вторая кожа", "выпуская" избыточную влагу в атмосферу. WSK производится под маркой Ragno. Вне зависимости от колебаний температуры окружающей среды WSK

поддерживает постоянную температуру воздушной прослойки, образующейся между кожей человека и тканью, как у меха животных. Кроме того, волокно способно адсорбировать влагу до тех пор, пока ее содержание не достигнет 30% массы самого изделия из WSK. Адсорбируя влагу, выделяемую человеческим телом, WSK в сбалансированных пропорциях выводит ее в атмосферу до того, как выделения успевают превратиться в пот. Таким образом, ткань всегда остается сухой и приятной на ощупь. В условиях жаркого климата потребность в испарении влаги возрастает. WSK способно приспособиться и к таким ситуациям: часть влаги остается для терморегуляции, при этом она не оставляет неэстетичных пятен пота на одежде, а все излишки его выводятся в атмосферу [132, с.7].

И еще один заслуживающий внимания факт: в прошлом ведущую роль в снабжении шелковой продукцией чуть ли не всего мира играла Япония, однако к 1975 г. Страна восходящего солнца превратилась из экспортера в импортера шелка. В настоящее время серьезную конкуренцию Японии создают поставки дешевого шелка из таких стран, как Китай и Бразилия. Это побудило японских ученых к активизации научных разработок. Так, исследователям экспериментальной шелководческой станции в префектуре Гумма удалось "уговорить" гусениц шелкопряда давать нити различной окраски, что открывает новые перспективы для производителей товаров из шелка [132, с.7].

Секрет создания цветных коконов заключен в питании шелколичных червей. Известно, что шелкопряд очень чувствителен к токсическим веществам, содержащимся в большинстве красителей. До настоящего времени можно было получать коконы лишь желтого или желто-зеленого цветов. В новое искусственное питание удалось включить нетоксичные красители. [153.с.147-150;50, с. 126-137]

В заключение этой главы необходимо сказать следующее: шелк, безусловно, является замечательным материалом, которым пользуются все люди. Но такие компании, как Manifattura di Valduggia Spa, Nexia и Derma Silk, благодаря непрерывным изучением и разработкам, стремятся сделать "лучшее лучше", изменяя ткань, а вместе с тем делая мир лучше [158, с.32-34;132, с.7].

Вообще, шелк — явление уникальное. В течение тысячелетий шелковую нить использовали для зашивания ран при тяжелых хирургических и офтальмологических операциях. Материал пластичен, мягок и позволяет вязать два прочных узла. При нахождении шелковых нитей в человеческом организме происходит деградация шелкового белкового волокна, что

вызывает постепенную потерю предела прочности шва в период от 6 до 12 месяцев. Полностью шелк рассасывается в течение двух лет.

Для полного понимания уникальности выше названных биополимеров и объективной оценки их преимуществ следует рассмотреть другие полимеры и сравнить их с фиброином шелка. Синтетические полимеры одними из первых в области тканевой инженерии начали использовать биodeградируемые синтетические биоматериалы на основе полимеров органических кислот. Полигликолевая кислота — биоразлагаемый, термопластичный полимер, самый простой линейный алифатический полиэфир.

Одним из преимуществ этого материала является способность присоединения дополнительных химических цепочек, приводящих к появлению новых свойств, что увеличивает диапазон применения. Благодаря своей кристаллической структуре этот полимер нерастворим в воде, его пластичность возрастает с повышением влажности, что позволяет легко формировать биоконструкции. Однако в связи с тем, что его волокна имеют натуральное происхождение, швы часто воспаляются и требуют к себе больше внимания.

При изготовлении биоконструкций полимеры природного происхождения имеют значительные преимущества перед синтетическими полимерами. Продуктами распада таких материалов в организме являются естественные метаболиты, участвующие в биохимических процессах внутри клеток, поэтому биосовместимость природных полимеров значительно выше. Их механические характеристики не уступают свойствам изделий из синтетических полимеров.

Подводя итог вышесказанному, можно сформулировать основные положения, который характеризуют состояние текстильной отрасли страны на современном этапе и ведущие направления ее дальнейшего развития:

~ Показатели темпов роста непосредственно текстильной промышленности значительно ниже, чем в среднем по все легкой промышленности.

~ Товары отечественного производства занимают лишь 30-40 % от всего текстильного рынка. Остальные 60-70% занимают зарубежные производители. Основные страны-импортеры: Китай, Индия, Турция, Корея, Англия, Голландия, Германия и Италия.

~ Наибольшая доля импорта приходится на рынок шелковых тканей (доля импорта порядка 80 %), далее следуют трикотажные изделия (доля так называемого «белого» импорта составляет 44 %).

~ Максимальный объем производства текстильных выработывает производство хлопчатобумажных тканей (приблизительно 80 %).

~ Среди серьезных проблем национальных производителей следует выделить широкое распространение дешевых импортных товаров (главным образом китайского и турецкого происхождения), а также нехватка качественного отечественного сырья.

~ В сравнении с остальными отраслями легкой промышленности, текстильное производство шелковых тканей отличается высоким уровнем концентрации.

~ Рост отечественного производства напрямую зависит от роста потребительского спроса на узбекскую текстильную продукцию. Тем не менее, перспективы узбекского производства в большей мере зависят от того, смогут ли отечественные производители достаточно укрепить свои позиции на рынке.

ГЛАВА III. ОБЩАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

§-3.1. Классификация текстильных волокон и нитей

Текстильные материалы могут быть получены как из волокон, так и из пряжи и нитей. Основными структурными элементами всех текстильных материалов являются текстильные волокна и нити. В настоящее время для изготовления текстильных материалов используют большое количество разнообразных видов волокон, отличающихся друг от друга по химическому составу, строению и свойствам. Вид текстильного волокна, его свойства – один из важнейших факторов, определяющих основные физико-механические свойства, внешний вид, износостойкость текстильных материалов и влияющих на параметры технологического процесса изготовления швейных изделий из этих материалов, на качество готовых изделий.

В данном разделе рассматриваются вопросы, связанные с классификацией текстильных волокон и нитей, особенностями строения, получения и свойств различных видов натуральных и химических волокон, а также влиянием указанных факторов на свойства готовых текстильных материалов.

В соответствии с ГОСТом 13784 «Волокна и нити текстильные. Термины и определения» ниже приведены определения основных терминов.

Текстильными называются материалы, состоящие из текстильных волокон и нитей, которые различаются по химическому составу, строению и свойствам. К ним относятся сами волокна, нити, пряжа и изделия из них: войлок, фетр, ткани, трикотаж, ленты, тесьма, кружева, швейные нитки, галантерейные изделия и т. д. В основу общей классификации текстильных материалов положена особенность строения текстильных материалов [59, с.448;87, с.78;97, с.136;100, с.220;118, с.64;124, с.376]. Классификация текстильных материалов представлена в виде схемы на рисунке 3.1.

Текстильное волокно — это протяженное тело, характеризующееся гибкостью и пригодной тониной для изготовления нитей и текстильных изделий. Текстильные волокна подразделяют на технические и элементарные. Элементарное волокно представляет собой единичное неделимое текстильное волокно [99, с.205].

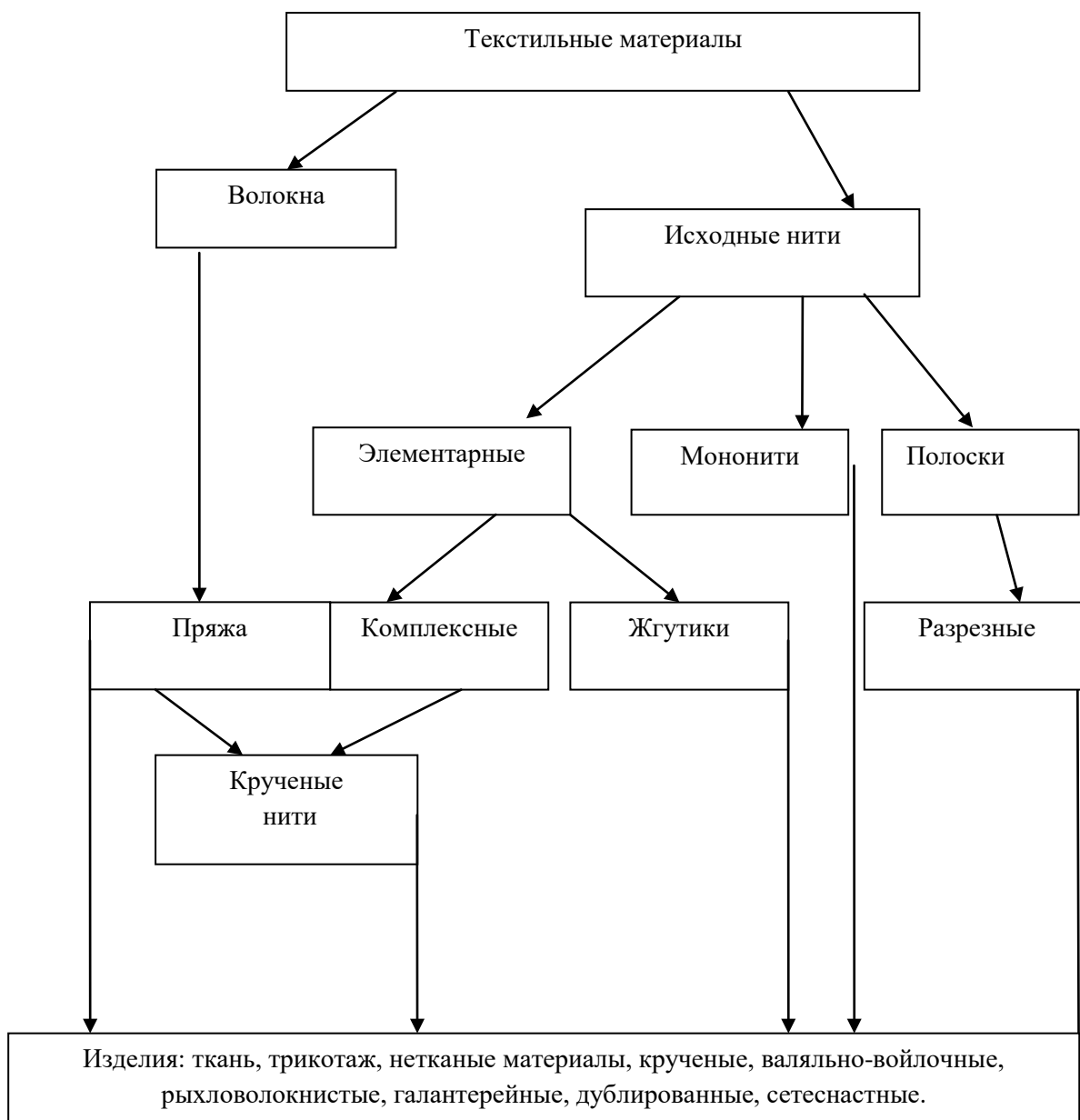


Рис. 3.1 Общая классификация текстильных материалов

Техническое (или комплексное) волокно состоит из нескольких элементарных волокон, скрученных или склеенных между собой, например, льняное волокно. Как элементарные, так и технические волокна имеют ограниченную длину порядка десятков или сотен миллиметров (1·10 , 1·100 мм) [59,с.448;87,с.78;97,с.136;100,с.220;118,с.64;124,с.376].

Штапельное волокно это элементарное волокно ограниченной длиной. Элементарная текстильная нить отличается от штапельного волокна практически неограниченной длиной, рассматриваемой как бесконечная. С древних времен и до конца XIX в. единственным сырьем для производства текстильных материалов служили натуральные волокна растительного или животного происхождения. Огромные успехи химии на рубеже XIX и XX в.

создали необходимые условия для получения и промышленного производства химических волокон [99, с.205;59, с.448].

Практически все волокна состоят из полимеров – молекул-цепочек. Полимеры (от греч. *polymeres*, «поли» – много, «мерос» – часть) химические соединения, макромолекулы которых состоят из большого числа повторяющихся группировок (мономерных звеньев). Звенья связаны друг с другом очень прочно большими химическими силами, поэтому полимеры обладают исключительной прочностью. Но при этом полимерные молекулы очень гибкие. Сочетание высокой прочности с гибкостью – характерное свойство полимерных материалов.

По происхождению полимеры делятся на: природные (биополимеры) и синтетические. Природные полимеры лежат в основе всех натуральных и искусственных волокон. Все текстильные волокна состоят из высокомолекулярных соединений (ВМС). В основу классификации волокон и нитей (рис.2.2) положены их происхождение (способ получения) и химический состав. Все волокна подразделяются на натуральные и химические. Натуральные существуют в природе в готовом виде (хлопок, лен, шерсть, шелк, пенька, асбест и др.) и делятся на волокна растительного, животного и минерального происхождения [59, с.448;87, с.78;97, с.136;100, с.220;118, с.64;124, с.376;105, с.42;99, с.205].

Органические волокна растительного происхождения получают из листьев (абака, или манильская пенька, сизаль) растений, с поверхности семян (хлопок) и плодов (койр), из стеблей (лен, рами, пенька, джут и др.) и состоят из целлюлозы. Органическим полимером волокон животного происхождения являются белки – фиброин (шелк тутового или дубового шелкопряда) или кератин (шерсть различных животных). Неорганическим полимером волокон минерального происхождения является – асбест.

К химическим относят волокна из органических, природных или синтетических полимеров, или из неорганических веществ. В основе получения искусственных волокон лежит результат переработки природных высокомолекулярных соединений, например, целлюлозы и белков (вискозное, ацетатное, триацетатное, медно-аммиачное, казеиновое, зеиновое и др.). Синтетические волокна производят из высоко молекулярных соединений (ВМС), синтезируемых из низко молекулярных соединений (гетероцепных и карбоцепных). Гетероцепные волокна образуются из полимеров, в основной молекулярной цепи которых кроме атомов углерода содержатся атомы других элементов. К гетероцепным волокнам относятся: полиамидные, полиэфирные, полиуретановые волокна.

Карбоцепными волокна получают из мономеров, имеющих в основной цепи макромолекул только атомы углерода. К карбоцепным волокнам относятся: полиакрилонитрильные (акрил), поливинилхлоридные (хлорин), поливинилспиртовые (винол), полиолефиновые волокна (полипропилен, полиэтилен). Неорганическим полимером химических волокон минерального происхождения являются металлические волокна, стекло волокно [84,с.25;59,с.448;87,с.78;6,с.63-65; 60,с. 5-8].

Свойство — это объективная особенность продукции, которая проявляется при ее создании, эксплуатации или потреблении. Различают качественные и количественные характеристики (признаки) свойств, имеющие размерность. Показатель (параметр) – количественное (численное) выражение характеристики свойств продукции.

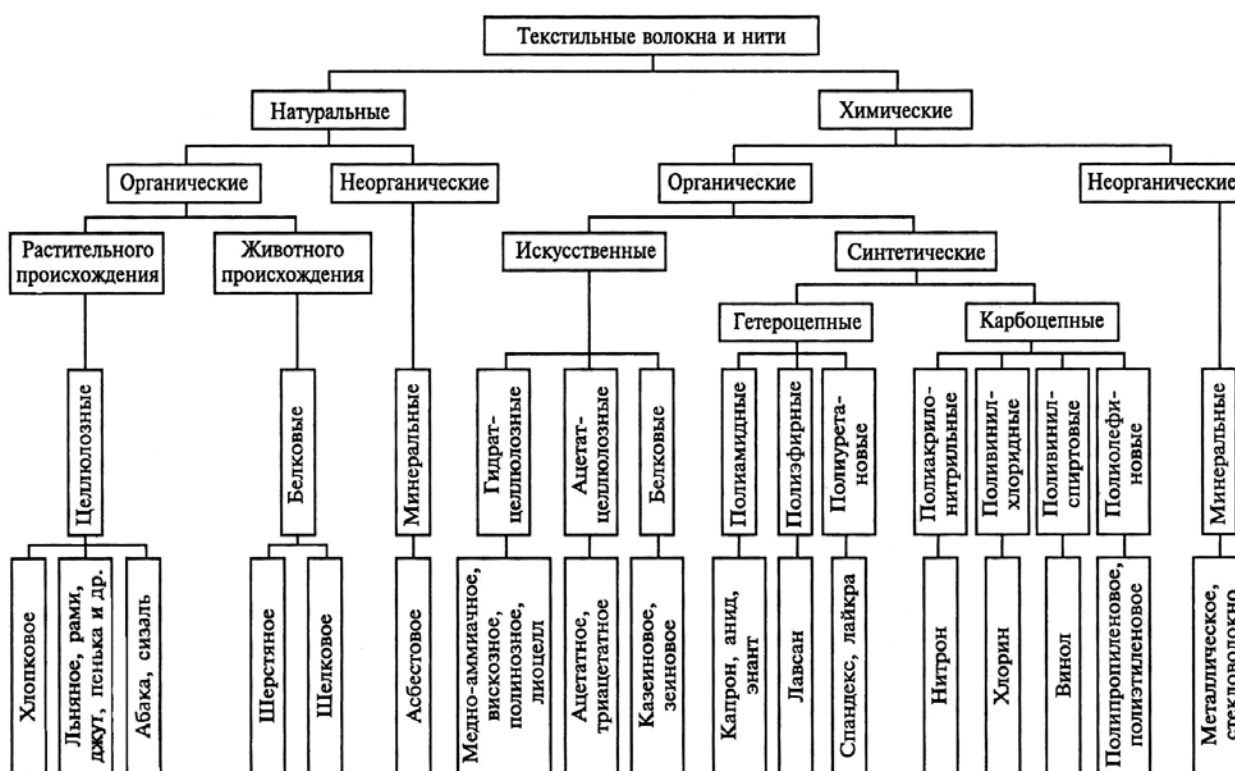


Рис. 3.2. Классификация текстильных волокон и нитей[87,с.78]

Текстильные волокна характеризуются геометрическими, механическими, физическими и химическими свойствами.

Геометрические свойства. Основными геометрическими свойствами волокон являются длина, толщина и формы поперечного сечения и продольной оси, которые имеют соответствующие характеристики.

Длина волокна L , мм, – расстояние между концами распрямленного волокна. Измеряется в миллиметрах, сантиметрах. От длины волокна зависит

выбор способа прядения, а также толщина и прочность полученной пряжи. Из длинных волокон вырабатывается более тонкая и гладкая пряжа, а из коротких более толстая и пушистая [87, с.78; 60, с. 9-12].

Единица линейной плотности, выраженная в миллиграммах/метр или граммах/километр, принята как международная и называется текс (Т). При расчете линейной плотности волокон используют единицу миллитекс – это размерность миллиграмм/километр.

Линейная плотность Т, – текс, выражается массой единицы длины волокна и определяется по формуле:

$$T = m / L \quad (3.1),$$

где m – масса волокна, мг; L *длина* волокна, м.

Если длина волокна L измеряется в метрах, то Т (текс) определяют по формуле:

$$T = 1000m / L \quad (3.2),$$

где m – масса, г;

L – длина, м.

В системе текс наблюдается прямо пропорциональная зависимость между толщиной волокна и линейной плотностью, чем толще волокно, тем больше текс [87, с.78; 60, с.9-10].

Высота волокна H , мм – расстояние между концами не распрямленного волокна.

Протяженность волокон – это отношение высоты волокна к его длине.

Площадь поперечного сечения S , мм², также является характеристикой толщины волокна или нити и рассчитывается по формуле:

$$S = 0,001T / \gamma \quad (3.3),$$

где γ – плотность вещества волокна, мг/мм³.

Если принять поперечное сечение волокна близким к круглой форме, можно определить его условный диаметр $d_{\text{усл}}$, мм, который определяется по формуле:

$$d_{\text{усл}} = 0,0357 \sqrt{(T / \gamma)} \quad (3.4)$$

Продольная форма волокна характеризуется извитостью – числом витков на 1 см длины, подсчитанной при натяжении, соответствующем массе 10 м волокна [59, с.448;87, с.78;6, с.63-65; 60, с. 5-8]..

Геометрические свойства волокон определяют выбор системы прядения, толщину и прочность получаемой пряжи.

Механические свойства. Механические свойства волокон проявляются при приложении внешних сил, среди которых растягивающие и изгибающие

силы имеют наибольшее значение. К ним относят: прочность, износостойчивость, прядильную способность волокон.

Прочность — это способность волокон и изделий из них противостоять деформационным растяжениям. Прочность волокон характеризуется разрывной нагрузкой.

При полном разрушении волокна определяют разрывную нагрузку и разрывное удлинение. Разрывная нагрузка, P_p , [мН], [сН] – наибольшее усилие, которое выдерживает волокно при растяжении до разрыва.

Разрывное напряжение σ_p , МПа, характеризует разрывную нагрузку, приходящуюся на единицу площади поперечного сечения; оно определяется по формуле:

$$\sigma_p = 0,01 P_p / S \quad (3.5),$$

Удельное разрывное усилие (нагрузка) P_y , сН / текс (гс/текс), характеризует разрывную нагрузку, приходящуюся на единицу толщины:

$$P_y = P_p / T \quad (3.6),$$

При приложении растягивающей нагрузки волокно деформируется, изменяя свои размеры. Деформация оценивается следующими характеристиками.

Абсолютное разрывное удлинение l_p , мм, показывает увеличение длины волокна к моменту разрыва:

$$l_p = L_p - L_0 \quad (3.7),$$

где L_p – длина образца к моменту разрыва, мм;

L_0 – начальная длина образца волокна, мм.

Относительное разрывное удлинение ϵ_p , %, показывает, какую часть от первоначальной длины образца составляет его абсолютное удлинение к моменту разрыва [87,с.78]:

$$\epsilon_p = 100l_p / L_0 \quad (3.8)$$

При приложении растягивающих усилий меньше разрывных и последующей разгрузке и отдыхе определяют полную деформацию и ее составные части (компоненты).

Полная деформация $\epsilon_{пол.}$, %,- деформация, которую приобретает волокно к концу периода нагружения. Полная деформация (удлинение) волокна, возникающая под действием нагрузки близкой к разрывной (без доведения волокна до разрыва).

Упругая деформация ϵ_y , %, – часть полной деформации, которая практически мгновенно (за десятитысячные доли секунды) исчезает при прекращении действия внешней силы. Она является следствием действия небольших изменений средних расстояний между звеньями и атомами макромолекул при сохранении связей между ними.

Эластическая деформация ε_3 , %, – часть полной деформации, которая возникает при нагружении и исчезает после разгрузки постепенно. Она связана с перегруппировкой и изменением конфигурации макромолекул, что, как известно, протекает во времени с различной скоростью.

Эластичность волокна показывает, какую долю в полной деформации составляет ее обратимая часть; чаще всего она выражается в процентах.

Пластическая деформация ε_{II} , %, – неисчезающая часть полной деформации. Она обусловлена необратимыми смещениями структурных элементов волокон и отдельных макромолекул, а также возможным разрывом макромолекул под действием внешних сил.

Упругое и эластическое удлинение образует обратимую часть полного удлинения, пластическое удлинение – необратимую часть. От соотношения упругого, эластического и пластического удлинения, которыми обладает волокно, зависит степень сминаемости текстильных изделий, их способность сохранять форму [87, с.78; 64, с.81-97]. Например, упругие полиуретановые нити обеспечивают форму, несминаемость, и упругость корсетных изделий. Упругость и эластичность шерсти придают изделиям способность восстанавливать свой вид без влажно-тепловой обработки. Изделия из волокон растительного происхождения, обладающих значительной долей пластического удлинения, сильно сминаются и восстанавливаются только после влажно-тепловой обработки.

Износостойкость — это способность волокон и материалов из них противостоять старению и химической деструкции под действием различных нагрузок (трение, изгиб, стирка, глажение, светопогода и др.).

Прядильная способность волокон выражается максимальной длиной пряжи (выраженной в км) полученной из 1 кг волокнистого материала.

От механических свойств волокон и нитей зависит прочность, износостойкость изделий, способность сохранять форму и внешний вид изделий для обеспечения сохранения качества изделий в процессе эксплуатации.

Физические свойства. К основным физическим свойствам волокон относятся гигроскопические, термические свойства, устойчивость к светопогоде и др. Гигроскопические свойства – способность текстильных волокон к поглощению влаги – оцениваются фактической, кондиционной, максимальной влажностью.

Фактическая влажность W_{ϕ} , %, показывает, какую часть от массы сухого волокна составляет влага, содержащаяся в нем при данных атмосферных условиях:

$$W_{\phi} = 100 (m - m_c) / m_c, \quad (3.9),$$

где m и m_c – соответственно масса, г, волокна до и после сушки до постоянной массы.

Кондиционная влажность W_k , %, – влажность волокна при нормальных атмосферных условиях (температуре воздуха 20 °С и относительной влажности воздуха 65 %). Максимальная влажность (гигроскопичность) W_{100} – это влажность волокна при относительной влажности воздуха, близкой к 100%, и температуре 20°С [59, с.448; 87, с.78; 97, с.136; 100, с.220; 118, с.64; 124, с.376; 105, с.42; 99, с.205].

Гигроскопические свойства входят в группу гигиенических свойств. Гигиенические свойства волокон – это свойство, способствующее сохранению здоровья. Гигиенические свойства волокон характеризуются в основном показателями гигроскопичности и воздухопроницаемости, а так же их теплозащитными свойствами. Гигиенические свойства волокон зависят от молекулярной структуры волокнообразующих полимеров (химического состава) и морфологического строения волокон. Натуральные волокна имеют более высокие показатели гигиенических свойств, чем химические [65, с.11-13; 87, с.78; 60, с. 9-12].

Воздухопроницаемость – способность волокон пропускать воздух. В процессе жизнедеятельности организма с поверхности кожи выделяются углекислый газ, пот и различные вредные вещества. Волокна для изготовления одежды и особенно бельевых изделий должны обладать хорошей гигроскопичностью и воздухопроницаемостью. Волокно, используемое для изготовления зимней одежды, должно обладать высокими теплозащитными свойствами.

Термические свойства волокон характеризуют их поведение при изменении температуры. Они оцениваются по изменению механических свойств волокон.

Теплостойкость – максимальная температура нагрева, при которой наблюдаются обратимые изменения механических свойств волокон; с понижением температуры эти изменения исчезают. Теплостойкость характеризуется предельными температурами, которые выдерживает волокно без ухудшения свойств, она определяется при повышенной температуре.

Термостойкость температура, выше которой происходят необратимые изменения в структуре и свойствах волокон. Термостойкость характеризуется температурами, при которых происходит ухудшение свойств волокон, она определяется после их охлаждения.

Устойчивость к светопогоде характеризует способность волокон сопротивляться разрушающему действию света [87, с.78; 64, с.81-97], кислорода воздуха, влаги и тепла. Обычно она оценивается по изменению

показателей основных механических свойств после длительных воздействий всех факторов светопогоды.

Химические свойства волокон. Химические свойства волокон характеризуются их устойчивостью к действию кислот, щелочей и различных химических реагентов, которые используются при производстве текстильных материалов (например, в процессе отделки) и при эксплуатации изделий (стирка, химчистка и др.) [87, с.78; 64, с.81-97;66, с.45-46].

Значения показателей свойств различных текстильных волокон приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Показатели характеристик свойств белковых волокон

Волокно сухого, сН/текс	Степень полимеризац ии мокрого, % нагрузки для сухого	Плотност ь, г/см ³	Линейная плотность, текс	Удельная разрывная нагрузка для волокна	
				сухого, сН/текс	мокрого, % нагрузки для сухого
Шерстяное	600–700	1,3–1,32	0,3–1	10,8–13,5	65–75
Шелковое	3000	1,37	0,11–0,13	27–31,5	80–90

Основными видами белковых волокон являются шерстяные и шелковые. Натуральные волокна животного происхождения (шерстяное и шелковое) состоят из белков – природных высокомолекулярных соединений, к которым относятся кератин (в шерсти), фиброин и серицин (в шелке).

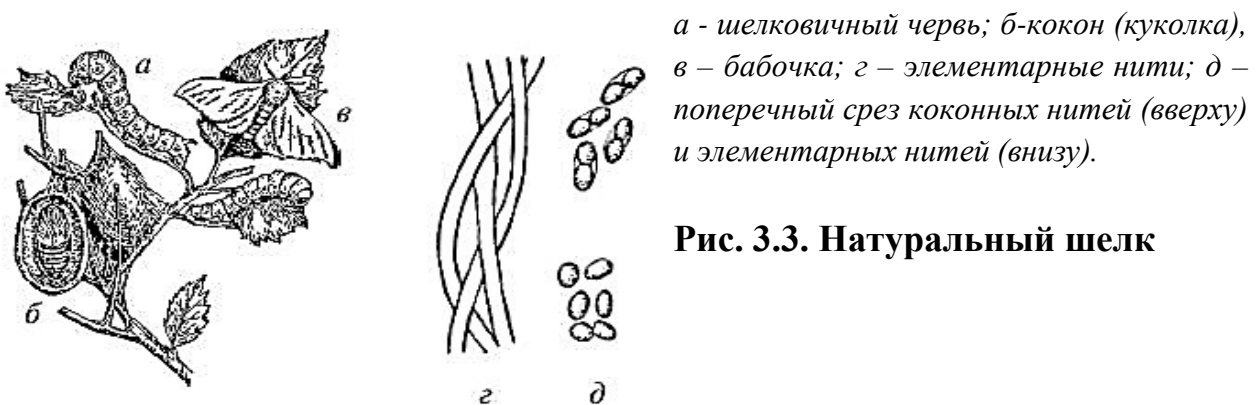
Шелком называют тонкие непрерывные нити, выпускаемые гусеницами шелкопрядов: тутового и дубового, при завивке кокона перед окукливанием.

§-3.2. Показатели для определения качества шёлковых тканей

Ценнейшим текстильным волокном является натуральный шёлк, который представляет собой продукт выделения шёлкоотделительных желез гусениц шелкопрядов. Наибольшее распространение и ценность имеет шелк тутового шелкопряда. Шелководством занимаются в Казахстане, Средней Азии, Закавказье, Молдове, на Украине и Дальнем Востоке [11, с.176].

Технология изготовления шелковых тканей берет свое начало в Китае и соседних ему странах Дальнего Востока. Китайцы смогли довести культуру выделывания шелка до совершенства приблизительно 1400 лет до н.э. В те времена в Китае существовал даже налог на применение шелковых изделий, а секрет его выделывания охранялся как государственная тайна.

Развитие шелкопряда проходит четыре стадии: яичко (грены), гусеница (шелковичный червь), куколка и бабочка. Гусеница, выделяя нить, укладывает ее слоями, образуя плотно склеенную замкнутую оболочку - кокон. Внутри кокона гусеница превращается в куколку, из которой через 15-17 дней появляется бабочка. По истечению 8-9 дней с начала завивки коконы собирают и отправляют на первичную обработку. Ее цель – полностью размотать коконную нить. Сама коконная нить, составляющая натуральный шелк, представляет собой неровную по плотности, комплексную нить, которая состоит их двух простейших нитей, скрепленных серицином. Серицин распределен по всей поверхности нити весьма неравномерно. После фрагментарного удаления серицина на следующей стадии натуральный шелк трансформируется отдельные нити. Тогда же он и обретает свои замечательные свойства, за которые он и ценен – особый блеск, упругость, крепость, эластичность и сопротивляемость разрыву.



а - шелкоичный червь; б-кокон (куколка), в – бабочка; г – элементарные нити; д – поперечный срез коконных нитей (вверху) и элементарных нитей (внизу).

Рис. 3.3. Натуральный шелк

В процессе размотки несколько отдельных коконных нитей объединяют вместе, в результате получают нити шелка-сырца. Технология обусловлена тем, что одна коконная нить является очень тонкой и потому недостаточно прочна для применения в текстильном производстве. В зависимости от требований конкретного производства число объединенных нитей в нити шелка-сырца может быть весьма различным: от 3 и вплоть до 20. В процессе размотки несколько двойных нитей объединяют в одну, и таким образом получается нить, именуемая шелком-сырцом. Ее длина составляет около 1000 м, а иногда и больше. Полученный шелк-сырец вполне пригоден для изготовления шелковых тканей, однако большую его часть перерабатывают в такие крученые нити, как уток, основа, муслин, креп и т.п. Полученные при размотке коконов отходы, а также бракованные коконы затем перерабатывают в более короткие волокна, из которых потом изготавливают шелковую пряжу [12].

Кокон состоит из непрерывной нити длиной 600-1500 м и более в зависимости от породы шелкопряда. Однако наружные и внутренние слои коконов, состоящие из тонких, плотно склеенных нитей, невозможно размотать и выход шелковой нити после размотки на 20-34 % меньше общей длины коконной нити.

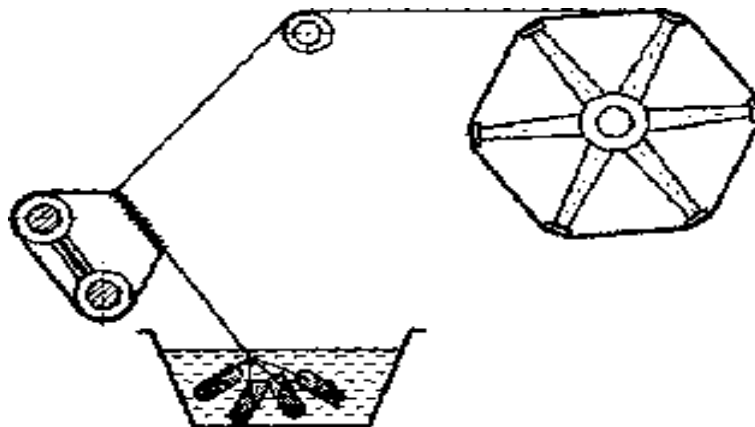


Рис. 3.4. Схема размотывания коконов

Как отмечалось выше, коконная нить представляет собой две элементарные нити (шелковины), состоящие из белкового вещества - фиброина (по массе 70-80 %), склеенные другим белковым веществом - серицином (20-30 %). Серицин расположен на шелковинах неравномерно: на некоторых участках может отсутствовать или образовывать скопления. В отличие от фиброина серицин растворяется в горячей воде (не ниже 90 °С). Поэтому при отварке в горячем мыльном растворе коконная нить в результате растворения серицина легко распадается на элементарные нити — мягкие, блестящие, более светлые фиброиновые шелковины. Такое волокно называется шелком вареным.

Фиброин содержит в своем составе различные аминокислоты, основную долю которых составляют глицин и аланин. Макромолекула фиброина носит (З-форму, в которой полипептидные цепи образуют зигзаг и в волокне хорошо ориентированы, чем объясняется высокая эластичность и прочность шелка [15, с.106].

Обесклеенная шелковина имеет номер 7500, толщину 0,1 текс. Натуральный шелк – ценное волокно, прочное ($L_p = 38$ ркм), эластичное ($\epsilon = 25$ %), тонкое, гигиеничное, гигроскопичное ($W = 13-15$ %), воздухопроницаемое, имеет низкий удельный вес, хорошее туше. Хорошо окрашивается, но очень дорогое [21, с.34].

Свойства натурального шелка. Натуральный шелк отличается от всех остальных природных волокон большой длиной и поэтому не нуждается в

прядении. Длина размотанной коконной нити 600-900 м, в отдельных случаях - до 1500 м. Толщина коконной нити неравномерна на всем ее протяжении. В среднем толщина коконной нити 20-30 мкм, или 290-330 мтекс, а поперечник элементарной шелковины 10-20 мкм. По тонине элементарных нитей шелк относится к наиболее тонковолокнистым природным волокнам.

Прочность шелка немного выше, чем прочность шерсти. Разрывная прочность коконной нити составляет в среднем 8-10 сН/вол., элементарной нити – 3-4 сН/вол., разрывное напряжение элементарной нити достигает 47 дН/мм². Относительная прочность коконной нити составляет 26-28 сН/текс.

Разрывное удлинение волокон шелка составляет 20-22 %, благодаря этому шелковые волокна характеризуются низким пластическим и высоким упругим удлинением. По этой причине шелковые изделия и ткани в процессе эксплуатации не сминаются. Однако упругость волокна натурального шелка все же гораздо меньше, чем у волокон шерсти.

По гигроскопичности натуральный шелк занимает промежуточное. Под действием влаги, температуры, щелочи и кислот шелк претерпевает те же качественные изменения, что и шерсть, отличия наблюдаются лишь в количественных результатах. В воде нити шелка набухают, при этом их поперечник увеличивается на 16—18 %. В мокром состоянии шелк теряет 10—15 % прочности, растяжимость его увеличивается на 15—20 %.

Термостойкость натурального шелка в отличие от других природных волокон пониженная. При нагревании шелк становится жестким и ломким, нагревать его свыше 100 °С не рекомендуется.

Натуральный шелк характеризуется пониженной устойчивостью к действию света и светопогоды: его светостойкость примерно в 4 раза ниже, чем хлопка, и в 5 раз меньше, чем шерсти. Под действием прямых солнечных лучей шелк разрушается быстрее, чем другие натуральные волокна. В результате фотохимических реакций под действием света и светопогоды волокно желтеет, кроме того, ухудшаются его механические свойства. Горит натуральный шелк так же, как шерсть.

Натуральный шелк характеризуется высокой устойчивостью к микробным разрушениям, что объясняется особенностями его структуры. Нити с нарушенной структурой повреждаются микроорганизмами значительно. Цвет отваренных коконных нитей - белый, слегка кремовый [14, с.41].

Из натурального шелка вырабатывается широкий ассортимент платьевых тканей (атлас, шифон, жоржет, тафта, креп-сатин), нитей, шнуров,

высокопрочных технических тканей для оборонной промышленности [21, с.34].

Улучшение ассортимента шелковых тканей производится в направлении уменьшения материалоемкости, применения многофиламентных полиэфирных и капроновых нитей, составных капроновых нитей, обладающих усложненным профилем поперечного сечения (трилабол, гантель), триацетатно-капроновых текстурированных нитей, позволяющих изготавливать ткани с высокой драпируемостью, микрорельефной поверхностью и эффектом переливчатого блеска. Использование нитей повышенной растяжимости позволяет изготавливать ткани с модными эффектами стежки, клоке, стягивания, жатости. Оформление внешнего вида шелковых тканей проводится в двух направлениях: создание, отличающихся высокой пластичностью, мягкостью, шелковистостью и плотных тканей, обладающих высокой формоустойчивостью и упругостью.

Классификация шелковых тканей производится по многим признакам:

- по назначению - платьевые, блузочные, сорочечные, костюмные, подкладочные, плащевые, мебельно-декоративные ткани, штучные изделия;
- по волокнистому составу - из шелковых нитей и шелковых в сочетании с другими волокнами, из искусственных нитей, из искусственных с другими волокнами, из синтетических нитей и синтетических с другими волокнами, из вискозных волокон и в смеси с другими волокнами:
- в зависимости от характера выработки - креповые, гладьевые, жаккардовые, ворсовые;
- по видам ткацких переплетений - саржевого, полотняного, атласного, мелкоузорчатого переплетения, ворсовые;
- по характеру отделки — набивные, пестротканые, гладкокрашенные, отбеленные, меланжевые.

Технология получения шелка-сырца заключается в разматывании коконов посредством объединения нескольких нитей (числом от до 20 штук), которые объединяются вместе за счет покрывающего их клеящего вещества серицина. Данная группа включает в себя все виды отходов шелковых в различной степени обработки либо в необработанном виде до преобразования их в пряжу: отходы, извлеченные из сырья (коконы, которые непригодны для разматывания, разорванные, дырявые коконы).

Для определения качества шёлковых тканей используются следующие показатели [87, с.78;97, с.136;100, с.220;118, с.64;124, с.376;105, с.42;99, с.205]:

Таблица 3.2

Показатели для определения качества шёлковых тканей

Наименование показателя качества	Стандарт, определяющий норму показателей	Наименование характеризваемого свойства
1. Поверхностная плотность (г/м ²)	ГОСТ 3811	Масса ткани
2. Разрывная нагрузка, Н	ГОСТ 3813	Прочность при растяжении
3. Результирующая номинальная линейная плотность сырья, текс	ГОСТ 6611.1	Толщина нити, пряжи
4. Число нитей на 10 см, по основе и утку.	ГОСТ 3812	Плотность ткани
5. Ширина, см	ГОСТ 3811	Линейный размер
6. Стойкость к истиранию по плоскости.	ГОСТ 18976	Износостойкость
7. Воздухопроницаемость, дм ³ / (м ² ·с)	ГОСТ 3816	Гигиенические
8. Гигроскопичность, %	ГОСТ 3816	Гигиенические

Номенклатура показателей качества для тканей и штучных изделий шелковых и полушелковых бытового назначения зафиксирована в ГОСТ 4.6-85 «Система показателей качества продукции. Ткани шелковые и полушелковые бытового назначения. Номенклатура показателей» [59, с.448;136, с.4-5].

ГЛАВА IV. ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫМ ИНИЦИИРОВАНИЕМ

§-4.1. Химическая модификация натурального шелка под действием окислительно-восстановительной иницирующей системы «персульфат натрия-β-метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбоксаммоний иодида»

Натуральный шелк обладает целым рядом ценнейших потребительских свойств, а также присущими только ему специфическим грифом, блеском и приятным туше. Из него готовят платьевые ткани, в основном группы нарядных (крепдешин, крепжоржет, креп-шифон и др.), ткани для национальной одежды (кимано, сари, «Хан-Атлас») и некоторые материалы технического назначения. Поэтому производство натурального шелка во всех странах, производящих этот ценный вид текстильного сырья, растет из года в год.

Узбекистан является крупным производителем шелковых тканей, поэтому вопросы совершенствования технологии их производства и улучшения качества продукции имеют принципиальное значение. Специфика развития производства шелковых тканей в нашей Республике такова, что значительная доля в общем объеме выпуска изделий из натурального шелка принадлежит тканям национального ассортимента «Хан-Атлас». В последние годы объем выпускаемых авровых тканей «Хан-Атлас» резко возрос и почти полностью удовлетворяет потребительский спрос населения. Поэтому появилась необходимость расширить их ассортимент и повысить качество колористического оформления.

Одной из возможностей прочного колорирования тканей «Хан-Атлас» из натурального шелка является применение перспективного класса асителей - активных. Среди всех классов красителей активные красители с момента своего появления имеют постоянный и значительный рост потребления. Причиной тому является универсальность применения, высокая прочность окраски, богатая гамма цветов и высокая яркость окраски. По яркости окраски активные красители уступают только основным красителям. Активные красители широко применяются для печати креповых тканей из натурального шелка и частично при их крашении. Относительно низкая выбирающая способность и частичный гидролиз активных красителей создают трудности применения их для колорирования авровых тканей «Хан-Атлас». В связи с этим целью данного исследования явилась

разработка технологии прочного колорирования шелковых тканей красителями.

Анализ литературных источников показал, что при совершенствовании конструкции ряда машин и технологических режимов обработки коконов отсутствовал комплексный подход к оценке их влияния на ход последующих процессов переработки шелка-сырца [198].

Известно, что при этом одновременно набуханием происходит растворение серицина. Этот процесс имеет свою отрицательную сторону.

Следует указать, что после в процессах разматывания кокона и высыхания нитей шелковины не наблюдается возникновение дефектов шелка-сырца, таких как расщепленность, петли и др. (табл. 4.1). Подобные технологические изменения в шелководстве и другие проблемы потребовали продолжения научных изысканий для создания более эффективных технологий переработки нитей [199-203].

В связи вышеотмеченными, нами были проведены исследования направленные на совершенствование подготовки нитей к ткачеству. Внимание, прежде всего было обращено по выяснения причин высокой неравномерности натяжения и обрывности нитей, способствующих неровноты шелка-сырца по линейной плотности. В таблице 4.2 представлены результаты испытания процесса натяжения.

Таблица 4.1.

Технологические изменения шелководстве научных изысканий

Показатели	Ед. изм.	Кол-во составляющих ткацкой нити			
		1	2	3	4
Линейная плотность	текс	3,23	6,46	9,69	12,92
Разрывная нагрузка: среднее значение	сН	99,2 / 139,0	234,6 / 332,8	310,6 / 405,3	375,0 / 622,2
Коэф. вариации	%	8,6 / 5,31	8,0 / 6,9	9,9 / 8,3	6,1 / 4,5
Разрывное удлинение: среднее значение	мм	10,4 / 12,1	12,7 / 13,5	12,9 / 13,4	13,0 / 14,6
Коэф. вариации	%	23,6 / 21,5	9,3 / 9,1	12,5 / 11,4	13,0 / 12,7
Коэф. целостности	%	100 / 100	70 / 73	59 / 82	48 / 63

Таблица 4.2.

Результаты испытания натяжного прибора

Показатели	Значения показателей при сновании с натяжными приборами	
	существующим	модернизированным
Натяжение нити, сН: максимальное среднее минимальное	27 16,5 6	14 10,7 7,5
Среднее квадратическое отклонение, сН	4,01	1,63
Коэффициент вариации, %	32,68	16,36

Известно, что среднее значение и равномерность изменения натяжения нитей, в процессе перематывания определяют качество подготовки основ к ткачеству [204-208].

Основной причиной повышенной обрывности при прохождении нити через глазки галев являются динамические удары по максимально растянутым нитям со стороны нижних и верхних частей глазка галева. Для снижения обрывности нами предложена модернизация конструкции ремизной рамы, которая заключается в установке упругого элемента в местах крепления галев. Степень выравнивания натяжения нитей зависит от упругих свойств этого элемента, которые определялись экспериментально.

Хорошо известно, что натуральный шёлк, являясь природным волокном, будучи специфическим продуктом жизнедеятельности живого организма (шёлкопряда) по своему строению отличается от других природных волокон (хлопка, шерсти) отсутствием клеточного строения. Ранее отмечалось, что нить натурального шёлка состоит из двух лежащих рядом нитей фиброина диаметром по 10-15 мкм, покрытых снаружи и соединённых между собой серицином фибриллярных образований белков. Фибриллы, в свою очередь, состоят из ориентированных-кристаллических участков, состоящих из полипептидных макромолекул. Фибриллы, содержа и аморфные (рыхлые) участки оставляют 40-60% общей массы белкового волокна.

Данные о значениях размеров фибриллярных кристаллитов, найденные в каждом случае лишь по одному порядку отражения, и без учёта влияния искажения решётки приводят к занижению размеров по сравнению с истинными, приведенными в таблице 4.3.

Интенсивность диффузного гало рентгеновских диффузиях для волокон из внутренних слоёв кокона выше, а высота кристаллического пика существенно меньше, чем для волокон из внешних слоев. При этом угловая ширина кристаллического пика в том и в другом случаях практически одинакова.

Таблица 4.3.

Структурные параметры волокон натурального шёлка

Образец	Продольный размер кристаллита h_K , нм	Попереч- ный размер кристаллита L_K , нм	Средний угол разориентации кристаллитов $\Delta\varphi$, град.	Степень кристаллическости S_K , %
1- с внешней поверхности	1,6	3	11	70
2- с внутренней поверхности	1,3	2.6	13	50

Последнее означает близость угловых распределений кристаллитов по ориентации относительно оси волокон в обоих случаях (табл. 4.3), т.е. в обоих случаях одинаковые кристаллиты одинаково распределены в волокнах. Меньшая интенсивность пика для внутренних слоев кокона, объясняется тем, что число кристаллитов там просто меньше (в 1,5 - 2 раза), а аморфной составляющей больше (о чём и говорит повышенная интенсивность диффузного гало). Большая разрыхленность структуры облегчает диффузионный доступ растворителя к срединным частям волокна и ускоряет процесс растворения. Факт отличия нитей из внешних и внутренних слоев кокона может иметь значение для характеристики эксплуатационных свойств шёлкового волокна.

И так, серицин своего рода шёлковый клей, содержание которого составляет около 20-25% от веса шёлкового волокна; при размотке коконов на шёлковых комбинатах значительная часть серицина растворяется в воде. Данное обстоятельство, связанное с технологией обработки шёлкового волокна, выдвигает вопрос о влиянии отмеченной обработки на структуру и механические свойства волокон, то есть каковы они для шёлка с серицином и без серицина. в таблице 4.4 приведены соответствующие данные.

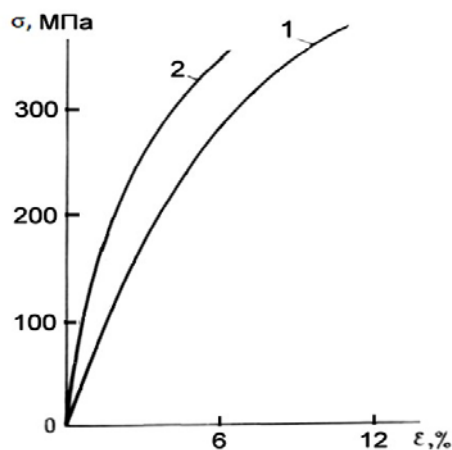
Таблица 4.4.

Структурные характеристики волокон натурального шёлка с серицином и без серицина

Образец	Продольный размер кристаллита h_k , нм	Поперечный размер кристаллита L_k , нм	Средний угол разориентации кристаллитов $\Delta\varphi$, град.	Степень кристалличности S_k , %
1- фиброин с серицином	12	3	60	12
2- фиброин без серицина	12,5	3	67	11

Результаты оценки степени кристалличности, которая оказывается разной из- за разные количества "аморфного" серицина, также приведены в таблице 4.4.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных по исследованию надмолекулярной структуры волокон натурального шёлка, можно заключить о том, что основой структуры волокон является фиброин. Серицин лишь повышает интенсивность диффузного рассеяния, поскольку является аморфным соединением шелка.



1 – фиброин; 2 – фиброин с серицином.

Рис. 4.1. Деформационные кривые волокон шёлка.

Результаты исследований деформационных кривых для разных по структуре волокон приведены на рис. 4.1. Как видно из рисунка 4.1, предразрывное удлинение для волокон натурального шёлка с серицином равно -5,5%, а без серицина - ~11%. Из этого следует, что волокна с серицином жёстче, хотя разрывное напряжение для того и другого оказываются близкими. Это значит, что в волокнах с серицином, который занимает заметную долю поперечного сечения нити, происходит распределение нагрузки между серицином и фиброином, в результате которого и достигается та или иная разрывная прочность.

Актуальность проблемы заключается в придании натуральным волокнам улучшенных физико-механических и специфических свойств, особенно для натурального шелка, используемого для производство медицинских нитей, бактерицидных тканей, а также специально окрашенных тканей «Хан-атласа».

Большие возможности в модификация шелка открывает, как было отмечено выше, прививочная сополимеризация водорастворимых полимеров, а именно, поличетвертичных аммониевых солей - уникального высокомолекулярного соединения, обладающего специфическими свойствами в широком диапазоне.

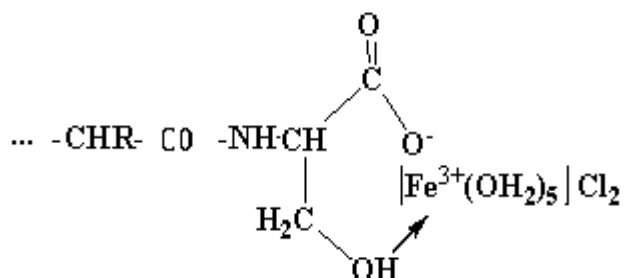
Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств натурального шелка (например, окрашиваемости или придания бактерицидности) мы изучали его привитую сополимеризацию с различными четвертичными аммониевыми солями. Исследовали получение привитых сополимеров белков натурального-шелка-фиброина с β -метакрилоилэтил – N, N – диметилметиленкарбоксаммониййодидом (МЭМКАИ) в условиях его полимеризации, т.е. в присутствии пероксида водорода и аммиака (рН среды поддерживали в пределах 8÷8,5). Образцы шелка предварительно обрабатывали в другой окислительно-восстановительной системе (хлорное железо - гидросернистокислый натрий).

Предполагалось, что при этом радикалы гидроксила-инициаторы сополимеризации будут образовываться непосредственно на поверхности шелка, способствуя началу реакции прививки. Степень прививки определяли по разнице массы шелка, до и после реакции.

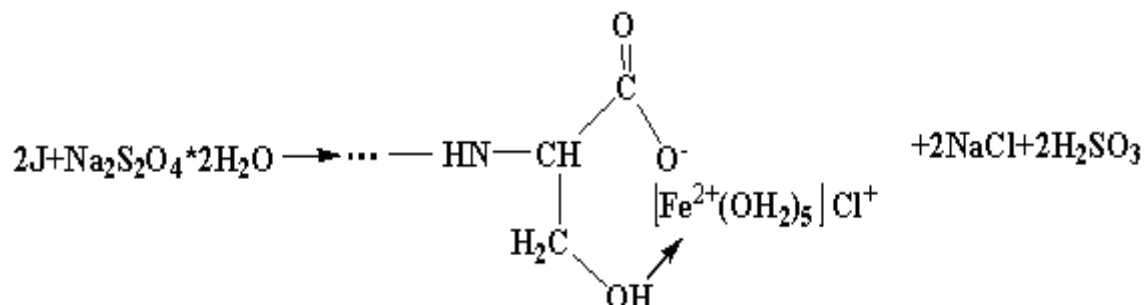
Установлено, что привес шелка максимален при 338 К, продолжительности реакции 4 ч и концентрации реагентов: МЭМКАИ -15%, хлорное железо-0,08 % и гидросернистокислый натрий-0,5 %. Привес составил 26,9%. Повышение температуры на 10⁰ С дает привес до 41,7%. Варьирование концентраций хлорного железа и гидросернистокислого натрия не способствует получению желаемых результатов. Вероятно, это связано с численным содержанием доступных реакционноспособных функциональных групп белков на поверхности шелковой нити. Прививка может идти по азоту пептидной связи, третичному углероду цепи и функциональным группами боковых групп атомов.

Ионы Fe³⁺ не только способны к солеобразованию с карбоксильными группами боковых и концевых групп белков, но и являются эффективными комплексообразователями с различными группами атомов-лигандами (-ОН, SH, -SCH₃, -NH₂, -NH, > N-), содержащимися в природных белках.

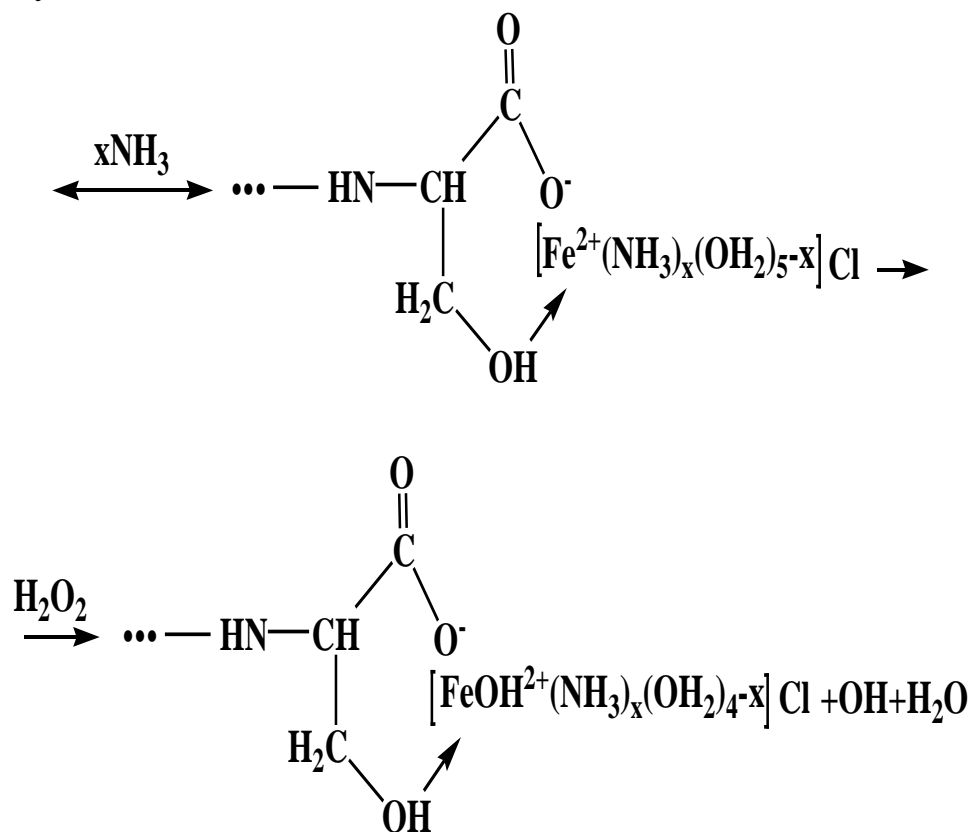
Взаимодействие хлорного железа с карбоксильной группой белка может привести к образованию различных продуктов, один из которых может быть представлен в виде



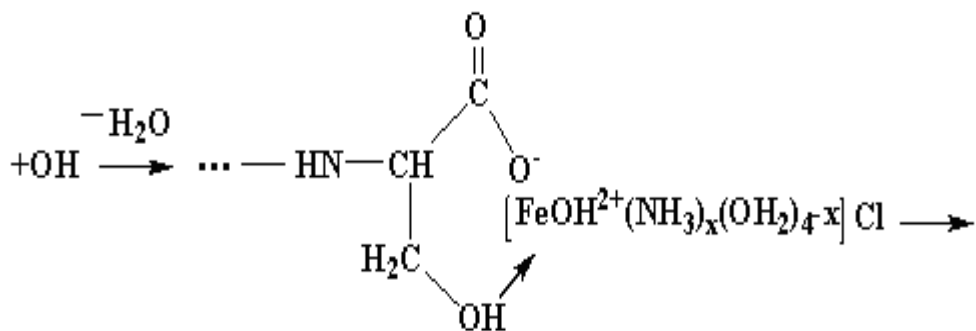
возрастает активность атома водорода гидроксида к реакциям радикального замещения. Реакция восстановления гидросернистокислым натрием имеет вид



Взаимодействие комплекса с аммиаком и пероксидом водорода идет по хорошо изученной схеме:



Радикал OH^\cdot дает начало ряду цепных процессов, в частности:



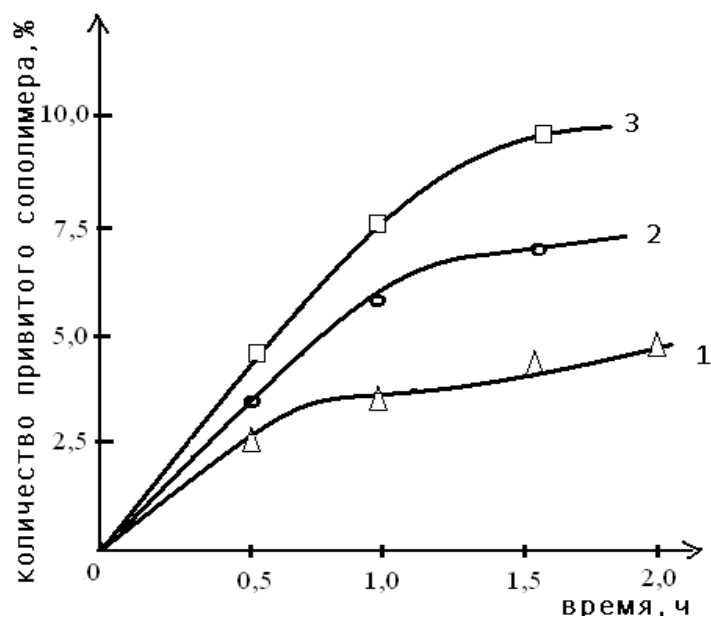
Предварительно было установлено, что привитые сополимеры с МЭМКАИ могут быть получены при относительно невысоких температурах в среде инертного газа. В производственных условиях прививочную сополимеризацию осуществляли при температуре 323-33К и различных концентрациях инициатора и мономера. В качестве инициатора использовали персульфат калия (ПК) $3 \cdot 10^{-3} \div 1.5 \cdot 10^{-1} \%$ от массы МЭМКАИ. Максимальный выход сополимера (11-12 %) был получен в присутствии $1,2 \cdot 10^{-2} \%$ ПК, температуре 333 К и продолжительности реакции 1 ч.

Таким образом, показана возможность проведения привитой сополимеризации β -метакрилоилэтил-N, N-диметилметиленкарбоксаммонийиодида с белками натурального шелка в присутствии каталитических окислительно-восстановительных систем.

Значительное содержание функционально-активных групп белковых волокон, способных создавать эффективные окислительно-восстановительные системы, способствует проведению прививочной сополимеризации при относительно невысоких температурах за счет создания окислительно-восстановительной иницирующей системы. Для разработки технологически приемлемого метода синтеза мы разработали окислительно-восстановительные системы «МЭМКАИ-персульфат натрия (ПН)».

В качестве образцов использовали шелк-сырец, отваренный в течение 20 минут при температуре кипения раствора, содержащего 0,08% Na_2CO_3 и 0,04% мыла при модуле ванны 1:50, многократного промытый дистиллированной водой и высушенный до постоянной массы.

Процесс прививку проводили при 30-50⁰С в течение 2 ч, при значении рН 4,0-4,5 (рис. 4.2). Отжатые образцы погружали в заранее термостатированный раствор «МЭМКАИ-ПН». Количество привитого сополимера, как свидетельствуют кривые рис.4.2, зависит от исходной концентрации мономерной соли-МЭМКАИ в растворе.

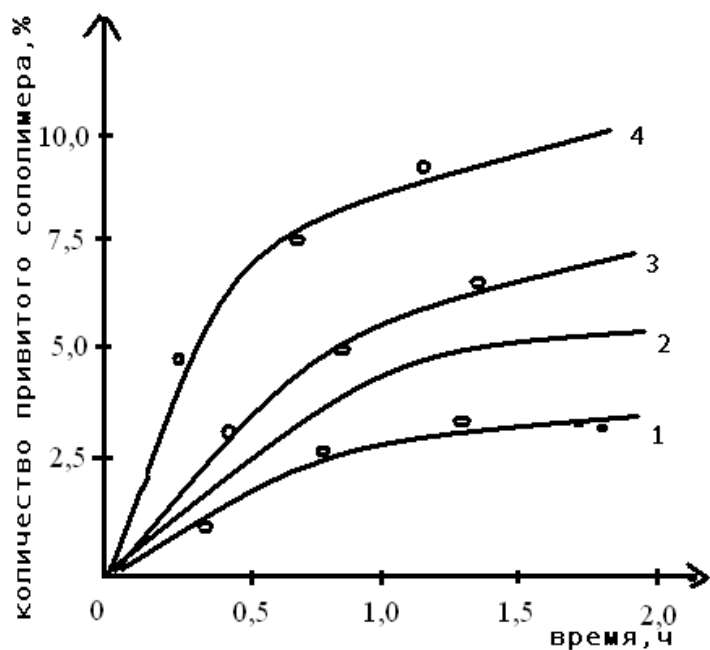


1-50°C (без ПН); 2-30°C; 3-40°C (в присутствии ПН).

Рис. 4.2. Зависимость выхода привитого сополимера от продолжительности реакции при температуре

Следует отметить, что использованная нами последовательность обработки шелка реагентами способствует образованию радикалов, инициирующих привитую сополимеризацию МЭМКАИ на поверхности шелковой нити. В комплексообразовании могут участвовать и другие функциональные группы, в том числе азот пептидной связи (рис. 4.2). Привитая сополимеризация МЭМКАИ к натуральному шелку-сырцу в присутствии ПН проведена в водном растворе мономера при температурах 30°C и 50°C.

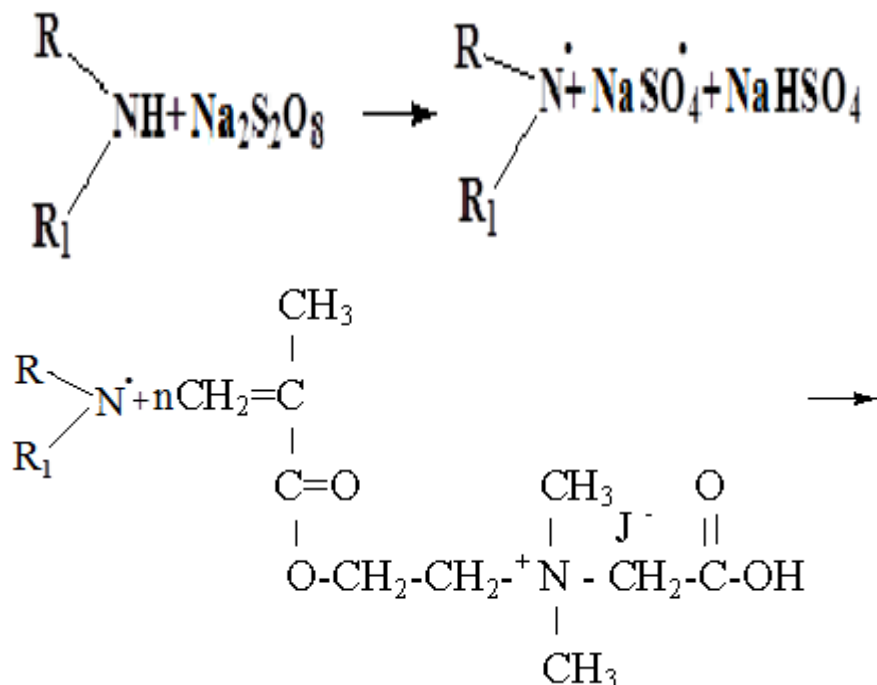
И так, впервые показана возможность протекания привитой сополимеризации МЭМКАИ с натуральным шелком за счет образования бинарных окислительно-восстановительных инициирующих систем между аминокгруппой фиброина и ПН при невысоких температурах. Установлено, что концентрация мономеров, температура и продолжительность реакции влияют на степень прививки МЭМКАИ к натуральному шелку-сырцу в водной среде. На рис. 4.3 представлены соответствующие результаты исследований.

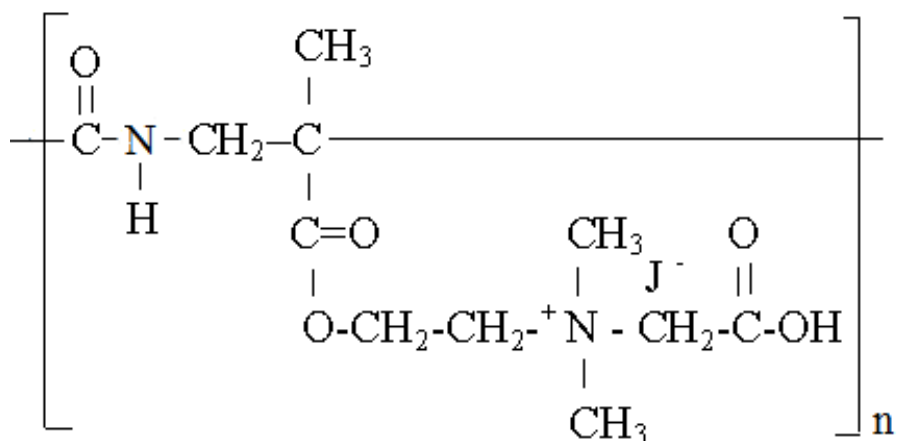


1-0,125%; 2-0,25%; 3-0,5%; 4-1,0%.

Рис. 4.3. Зависимость выхода, привитого поли МЭМКАИ от продолжительности реакции в присутствии ПН

Механизм привитой сополимеризации как в присутствии МЭМКАИ, так и в присутствии ПН с натуральным шелком схематически можно представить следующим образом:





Таким образом, впервые нами показана возможность протекания привитой сополимеризации МЭМКАИ с натуральным шелком-сырцом за счет образования бинарных иницирующих систем между аминогруппой серицина и ПН при невысоких температурах. Установлено, что с увеличением концентрацией и продолжительностью реакции возрастает степень прививки мономера к натуральному шелку-сырцу в водной среде.

Термомеханические свойства натурального шелка проводились методом переменного нагружения образцов в виде таблеток на весах В.А.Каргина представляющим собой аналитические весы с соотношением плеч 1:10. Одна чашка весов снята и вместо нее подвешен на стержне пуансон. Груз точно уравнивается на другой чашке весов. Диаметр давящего пуансона 1,4 мм. Испытуемый образец укрепляют на винтовом столике и подводят до соприкосновения с пуансоном. Винтовой столик помещается в нагреватель, соединенный с автоматическим регулятором скорости нагрева. Температура регистрируется при помощи термодпары, соединенной милливольтметром, шкала которого проградуирована.

Термические свойства исследуемого натурального шелка изучали при помощи дериватографа ОД-102 (ВНР, фирма МОЛ). Температурные изменения описывались кривыми ДТА, ТГА, ДТГА при скорости нагрева 5 град/мин. В качестве эталона использовали окись алюминия.

Известно, что натуральный шелк окрашивается в основном прямыми, основными и активными красителями [209-212]. Весьма интересно наблюдать при этом изменение интенсивности окраски прямыми и активными красителями натурального шелка, подвергнутого привитой сополимеризации с МЭМКАИ. Учитывая так, как МЭМКАИ обладает необычайно высоким сродством красителям.

Модифицированные образцы натурального шелка с МЭМКАИ были окрашены прямыми (прямой желтый К 200, прямой зеленый ЖХ, прямой розовый светопрочный С) и активным желтый КХ красителями. Выбор

красителей обусловлен их высокой светопрочностью и устойчивостью к мокрым обработкам. Красители были подобраны, чтобы они отличались химическим строением и общим количеством активных групп, в частности, -ОН, -NH, -NH₂, образующих, как известно, комплексные соединения с МЭМКАИ.

Крашение проводили как по периодическому способу, так и по методу «Коса-буяк». Продолжительность крашения варьировалась соответственно от 1 мин. до 320 мин., от 15 сек. до 5 мин. по формуле Мельникова вычисляли коэффициент $D \text{ м}^2/\text{сек.}$

$$\frac{D}{R^2} = \frac{0.063}{t^{1/2}}$$

где R- радиус волокна, м; $t^{1/2}$ - половинное время крашения, определяется графическим путем из условия равновесия зависимости концентрации красителя в шелке C от времени. Значение энергии активации процесса диффузии рассчитывали математическим методом из уравнения:

$$K = C \cdot e^{\frac{G}{RT}} \quad \frac{D_1}{D_2} = \frac{E}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right]$$

Закрепление гидролизованной и нефиксированной части красителя осуществлялось с помощью катионных соединений. Порядок отварка шелка в мыльно-содовом растворе: Образец шелка сырца массой 1г обрабатывают при температуре 95–97°C (модуль ванны 50) в течении 40 минут в растворе, содержащем мыло олеиновое (40%-е) – 15 г/л и карбонат натрия – 3 г/л, затем образец переносят в раствор, содержащий мыло олеиновое (40 %-е) – 7,5 г/л и карбонат натрия – 1 г/л, осуществляются процесс обработки при модуле ванны 50 в течении 30 минут, далее при температуре 60°C в течении 20 минут в растворе аммиака (25 %-ного) концентрации 2 мл/л. После этого промываются теплой водой и проверяется полнота обесклеивания шелка. Для этого небольшую часть отваренного шелка обрабатывают в течении 5 минут при температуре 20-25°C в 1 %-ном растворе пикрокармина, затем промывают водой. При отсутствии серицина шелк окрашивается в желтый цвет, при неполном удалении серицина в красный.

После промывки проводят «оживку» шелка, обрабатывая его в растворе, содержащем 5 мл/л 30%-ной уксусной кислоты, в течении 10 минут при температуре 30°C и модуле ванны 50. «Оживка» придает шелку характерный скрип (при трении одних волокон о других). После сушки определяют потерю массы, %, шелка.

Порядок отварка шелка в гидросульфитно-содовом растворе. Шелк сырец массой 1г обрабатывают при модуле 50 и температуре 95–97°С в течении 20 минут в растворе, содержащем 10 г/л карбоната натрия и 4 мл/л 38 %-ного гидросульфита натрия (NaHSO_3). Затем образец переносят в раствор, содержащий 8 г/л 40 %-ного олеинового мыла и 0,4 г/л карбоната натрия и при модуле ванны 50 и температуре 95-97°С обрабатывают в течении 20 минут.

Обработку шелка в растворе аммиака и «оживку» шелка проводят так же, как после отварки в мыльно-содовом растворе. Определяют потерю массы шелка, %.

Отварка шелка в щелочных растворах моющих веществ. Образец шелка-сырца массой 1г обрабатывают при температуре 95-97°С и модуле ванны 50 в течении 20 минут в растворе, содержащем 10 г/л карбоната натрия и 2 г/л анионоактивного или неионогенного ПАВ, затем шелк переносят в раствор, содержащий 2 г/л ПАВ и 1 г/л стеарокса-6 и при модуле ванны 50 и температуре 80–90°С обрабатывают в течении 20 минут. Далее шелк обрабатывают в растворе гексаметафосфата натрия концентрации 1 г/л при модуле ванны 50 и температуре 90–92°С в течении 20 минут, затем шелк промывают водой. Определяют потерю массы шелка, %. «Оживку» шелка проводят также, как после отварки в мыльно-содовом растворе [209].

Следует указать, что помимо обычных активных красителей можно использовать также активные красители для шерсти с индексом «Ш». При использовании дихлортриазиновых красителей крашение ведется при модуле 50 в растворе, содержащем 1-10 г/л красителя и 10 г/л Na_2SO_4 , с постепенным повышением температуры до 50°С. После 15-минутного крашения при этой температуре добавляют Na_2CO_3 до его концентрации в красильной ванне 2 г/л и продолжают крашение еще 40 минут. Затем ведется промывка окрашенного образца в холодной воде и в слабокислом растворе, содержащем 2 г/л ПАВ, в течении 10 минут. При использовании монохлортриазиновых красителей температуру крашения повышают до 80°С.

Технология крашения бромакриламидными ланазолевыми красителями. Краситель 2 % от 1г волокна, CH_3COOH (30 %-ной) 10 г/л, Na_2SO_4 10 г/л, H_2O , модуль ванны 50. Крашение осуществляют при температуре 50°С, затем нагревают раствор до кипения и красят в течение 45 минут. После крашения раствор охлаждают до 80°С, вводят в него 5 мл раствора NH_3 (10 г/л) и обрабатывают 20 минут при температуре 80°С. После этого образец

промывают горячей водой, раствором ТМС (1 г/л) при температуре 60°C в течении 5 минут, затем горячей и холодной водой и высушивают.

Исходная методика крашения натурального шелка и ее выбор. Крашение по кислотному способу проводили в растворе, содержащем: краситель-0,5 г/см³; уксусная кислота -8% от массы волокна.

Продолжительность крашения при 40°C -10 минут. Нагрев и крашение при 80-85°C – 30 минут. Промывали: 1. Сульфанола -2 /см³ при 80°C в течение 10 минут; 2. Горячая вода –при 80°C в течение 10 минут; 3. Теплая вода – при 50-60°C в течение 10 минут; 4. Холодная вода.

Закрепление окраски с β -метакрилоилоксиэтил-N,N-диметилметиленакарбоскиаммоний иодидом. Закрепление окраски с МЭМКАИ проводили для образцов, окрашенных методом «Коса-буяк» по следующему режиму после щелочной обработки: закрепитель- 3 г/см³; температура 90-95°C; время – 10 минут, также промывка.

Полученные экспериментальные данные приведены на рис. 4.4. а, б, в, г: сорбирующая способность привитого сополимера шелка при крашении с различными красителями.

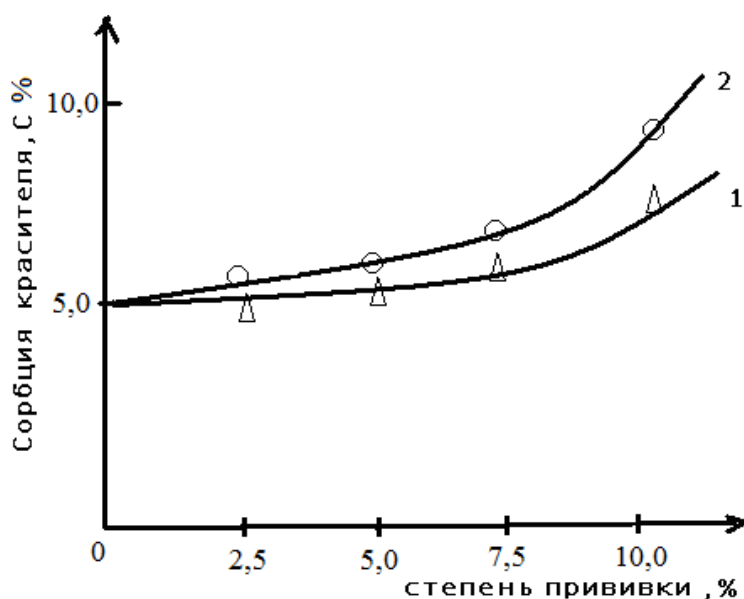


Рис. 4.4-а. Зависимость количество сорбируемого красителя к обычному (1) и модифицированному (2) шелку от количества, привитого МЭМКАИ: прямой желтый К

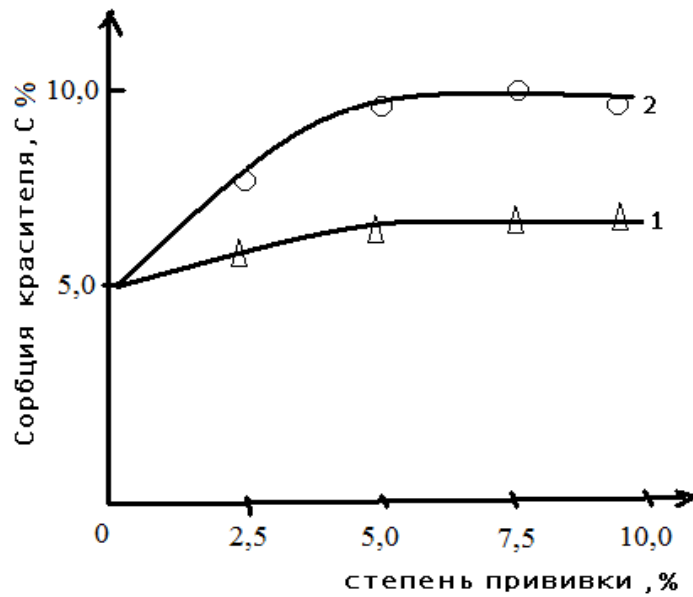


Рис. 4.4-б. Зависимость количество сорбируемого красителя к обычному (1) и модифицированному (2) шелку от количества, привитого МЭМКАИ: зеленый ЖХ

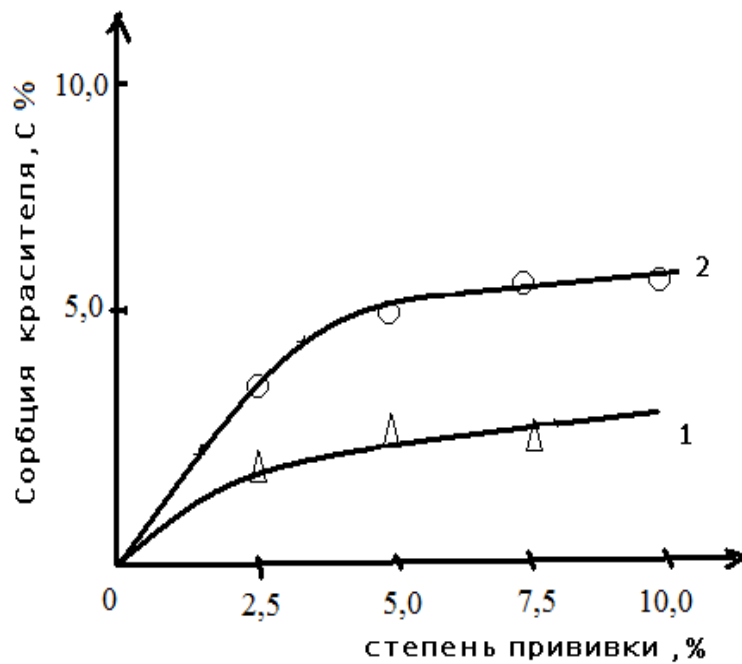


Рис. 4.4-в. Зависимость количество сорбируемого красителя к обычному (1) и модифицированному (2) шелку от количества, привитого МЭМКАИ: розовый С

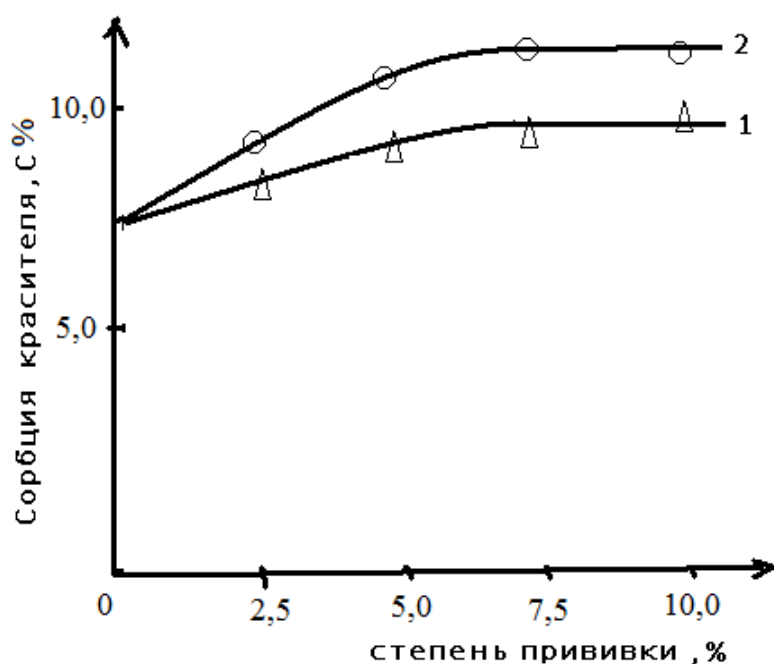


Рис. 4.4-г. Зависимость количество сорбируемого красителя к обычному (1) и модифицированному (2) шелку от количества, привитого МЭМКАИ: активный желтый

Наилучший результат получен для прямого зеленого ЖХ и прямого розового светопрочного С. Характерно, что при окраски обычного шелка розовым светопрочным с были получены очень светлые тона, а при окраске же привитых модифицированных образцов-очень яркие. Отсутствие групп -NH₂ у прямого желтого к 200 резко уменьшает количество сорбированного красителя. Наличие разнообразных комплексообразующих групп у прямого зеленого ЖХ повышает количество сорбированного красителя.

§-4.2. Химическая модификация натурального шелка окислительно-восстановительным иницированием «Шелк-четвертичная аммониевая соль», крашение модифицированного натурального шелка

Прочного крашения основ шелковых тканей национального ассортимента типа хан-атлас можно добиться, используя некоторые марки активных красителей. Технология крашения основ хан-атлас своеобразна и существенно отличается от применяемой технологии крашения других шелковых тканей. Одну основу красят многократно в зависимости от рисунка, а некоторые цвета в определенных участках красят вручную методом «КОСА-БУЯК», требующим кратковременного (30-60 с) контакта красителя с волокном. При этом необходимо обеспечить высокую яркость и

интенсивность окраски. Цель работы исследование возможности закрепления на волокне нефиксированной и гидролизованной части активных красителей.

На рис. 4.5 показаны кинетические кривые сорбции и ковалентной фиксации активных красителей на обеих стадиях крашения периодическим способом. Видно, что на второй стадии диффузия красителя осложняется из-за химических взаимодействий с волокном и гидролизом красителя в ванне и волокне.

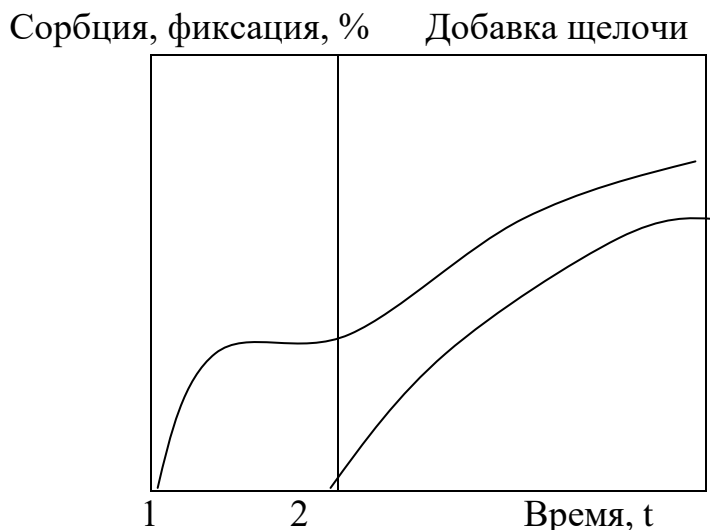


Рис. 4.5. Сорбция активных красителей волокном.

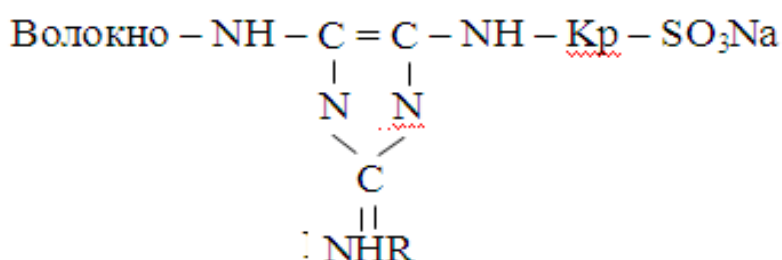
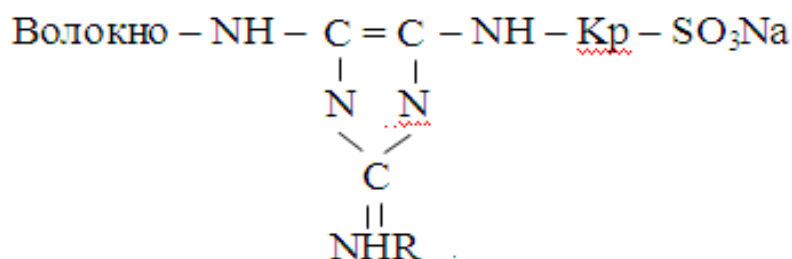
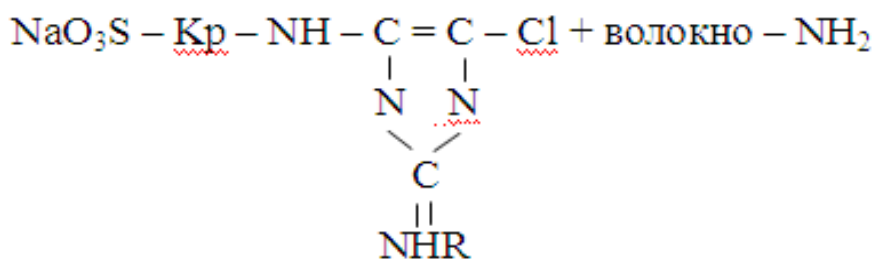
В результате сорбции молекулы красителя располагаются в непосредственной близости активных центров белковых и полиамидных волокон, с которыми они затем реагируют.

Аминогруппы белковых и полиамидных волокон являются нуклеофильным реагентом. Следует отметить, что фиброин шелка содержит набор различных функциональных групп нуклеофильного характера, способных взаимодействовать с активными красителями. Такими функциональными группами являются:

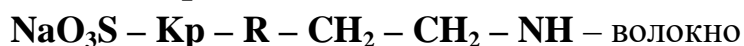
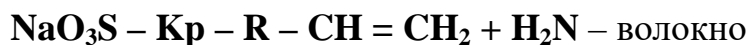


Основную роль в реакциях взаимодействия активных красителей с белковыми волокнами играют их первичные концевые и боковые аминогруппы.

Красители, содержащие активный гетероцикл, на примере монохлортриазиновых реагируют с аминогруппами волокна по схеме:



Красители, содержащие в качестве активного центра винильную группу, реагируют с аминогруппами волокна по схеме:



Помимо первичных аминогрупп в реакциях с активными красителями принимают участие и другие нуклеофильные функциональные группы белковых волокон.

Окрашенное красителем волокно натурального шелка подвергалось кислотному гидролизу. В гидролизате методом хроматографии на бумаге были обнаружены продукты взаимодействия красителя с аминогруппами глицина, серина, аланина, лизина, и с аминогруппами гистидина.

Роль первичных аминогрупп белковых волокон в реакциях с активными красителями преимущественна в крашении натурального шелка, содержащего блокированные аминокислотные группы, так как модифицированные волокна ковалентно фиксируют значительно меньше красителя, чем немодифицированные [210].

Прочного крашения основ шелковых тканей национального ассортимента типа хан-атлас можно добиться, используя некоторые марки активных красителей. Технология крашения основ хан-атлас своеобразна и существенно отличается от применяемой при крашении других шелковых тканей.

Известно, что скорость и полнота фиксации активных красителей зависят от следующих физико-химических явлений:

- диффузия красителя в глубь волокна (массоперенос);
- сорбции красителя на активных центрах волокна (физические и ионные связи);
- истинной химической реакции «краситель-волокно»;
- химической реакции красителя с водой (гидролиз красителя).

Исходная методика крашения натурального шелка и ее выбор. Крашение по кислотному способу проводили в растворе, содержащем: краситель-0,5 г/см³; уксусная кислота -8% от массы волокна. Продолжительность крашения при 40⁰С -10 минут. Нагрев и крашение при 80-85⁰С – 30 минут. Промывали: 1. Сульфанола -2 /см³ при 80⁰С в течение 10 минут; 2. Горячая вода –при 80⁰С в течение 10 минут; 3. Теплая вода – при 50-60⁰С в течение 10 минут; 4. Холодная вода.

Закрепление окраски с МЭМКАИ проводили для образцов, окрашенных методом «Коса-буяк» по следующему режиму после щелочной обработки: закрепитель- 3 г/см³; температура 90-95⁰С; время – 10 минут, также промывка.

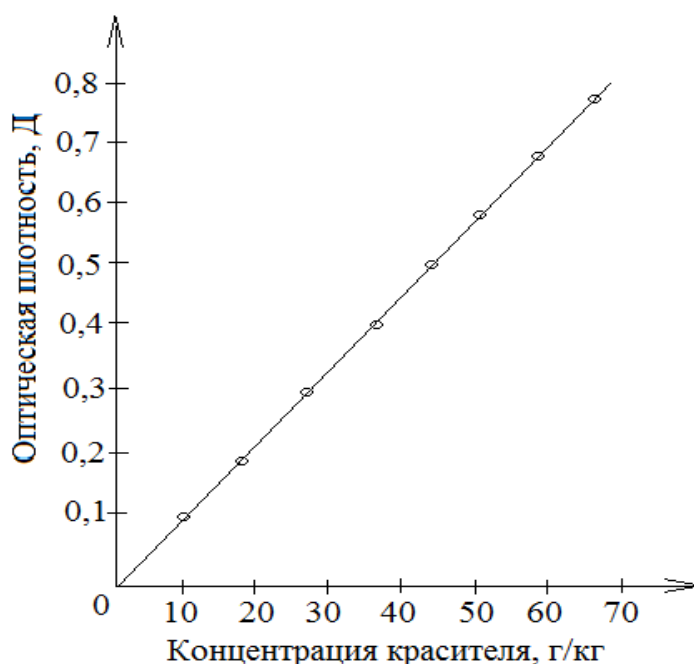


Рис. 4.6. Закрепление окраски с β -метакрилоилоксиэтил-N,N-диметилметилен-карбоскиаммонийиодидом.

С целью закрепления сорбированной частей активных красителей в отделочном производстве был использован ряд катионоактивных препаратов и новые соединения четвертичной аммониевой соли на основе β -

метакрилоилэтил-N, N-диметилметиленкарбоксаммонийиодида. Среди исследованных опытов положительные результаты дал препарат поли-β-метакрилоилэтил-N, N-диметилметиленкарбоксаммонийиодида - продукт сополимеризации.

Для крашения использовали нити натурального шелка 2, 33 текс, отваренные в производственных условиях Маргиланского ООО «Нурли тонг-silk».

Раствор для окраски содержал краситель, 10 г/см^3 поваренной соли, $2,5 \text{ г/дм}^3$ 30%-ной уксусной кислоты. Время – 60 с, температура $90-95^{\circ} \text{C}$. Затем нити обрабатывали в щелочном растворе при $20-25^{\circ} \text{C}$, закрепляли и тщательно промывали сначала в растворе сульфанола (2 г/дм^3) в течении 20 мин при температуре $80-90^{\circ} \text{C}$, затем в теплой и холодной воде.

Для выбора оптимальных параметров крашения и закрепления изучали влияние концентрации красителя и закрепителя, температуры и продолжительности закрепления на ковалентную фиксацию активных красителей. Также определяли показатели прочности окрасок к мокрым обработкам. Количество красителя на волокне устанавливали путем колориметрирования растворов окрашенных образцов в концентрированной серной кислоте. Систематические исследования проводили с активным красителем.

Характер концентрационной зависимости фиксации красителя (рис. 4.7) указывает на замедление роста фиксации при наличии в составе красильной ванны более $4-5 \text{ г/дм}^3$ активного красителя. Поэтому этот объем можно принять за оптимальную концентрацию красителя в пропиточной ванне.

Максимальной фиксации красителя при использовании МЭМКАИ достигают при значительно меньшей концентрации (рис. 4.8), чем ДЦУ. Оптимальным количеством для ДЦУ можно считать $60-100 \text{ г/дм}^3$, для МЭМКАИ - 2-3.

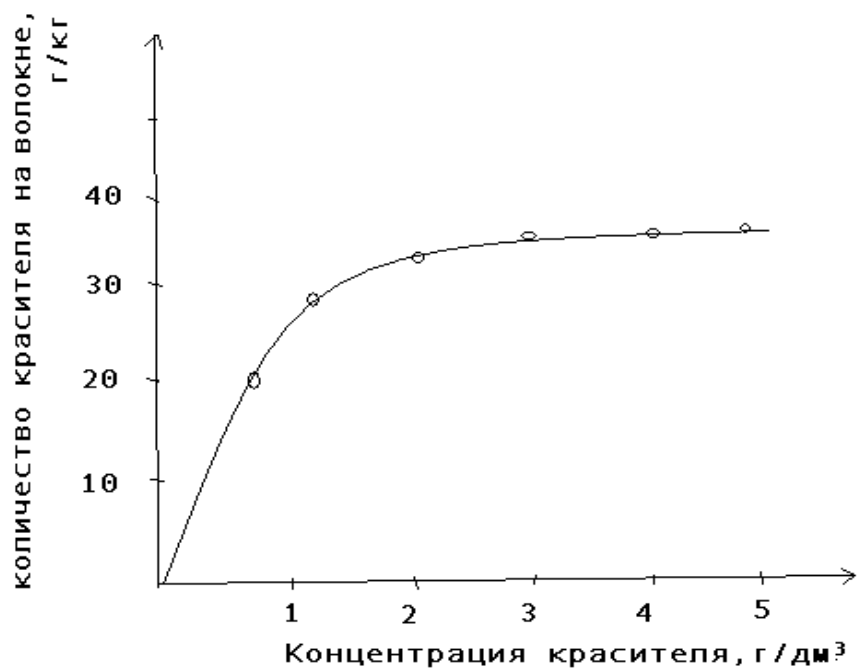


Рис. 4.7. Зависимость фиксации синего 4 СШ от концентрации в красильной ванне

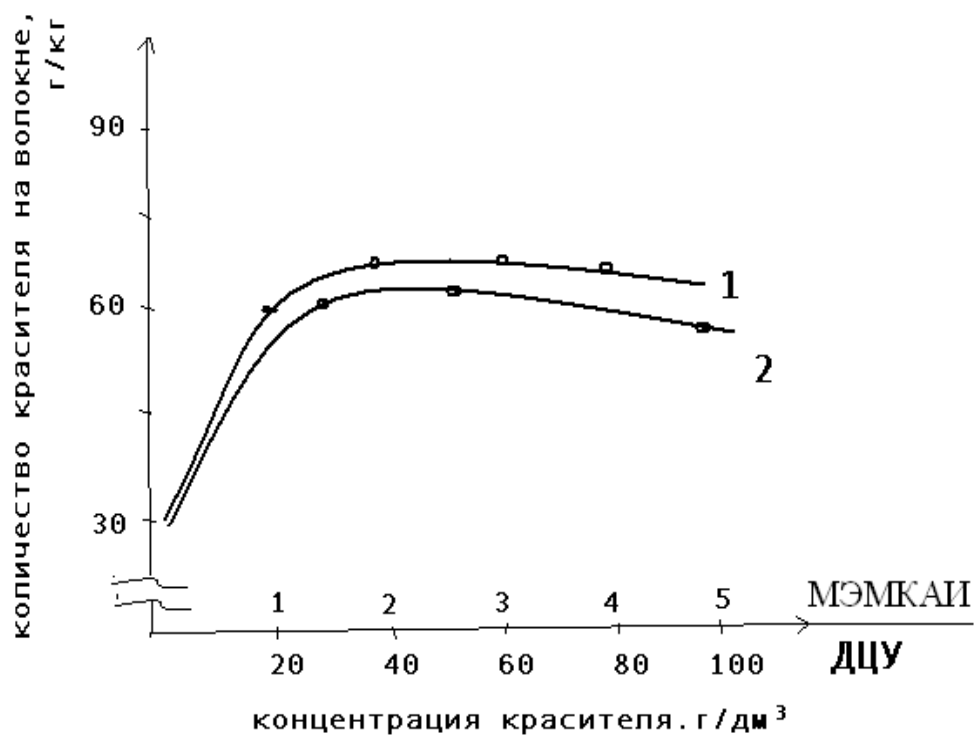


Рис. 4.8. Влияние концентрации препаратов МЭМКАИ (1) и ДЦУ (2) на степень фиксации активного синего 4 СШ на волокне

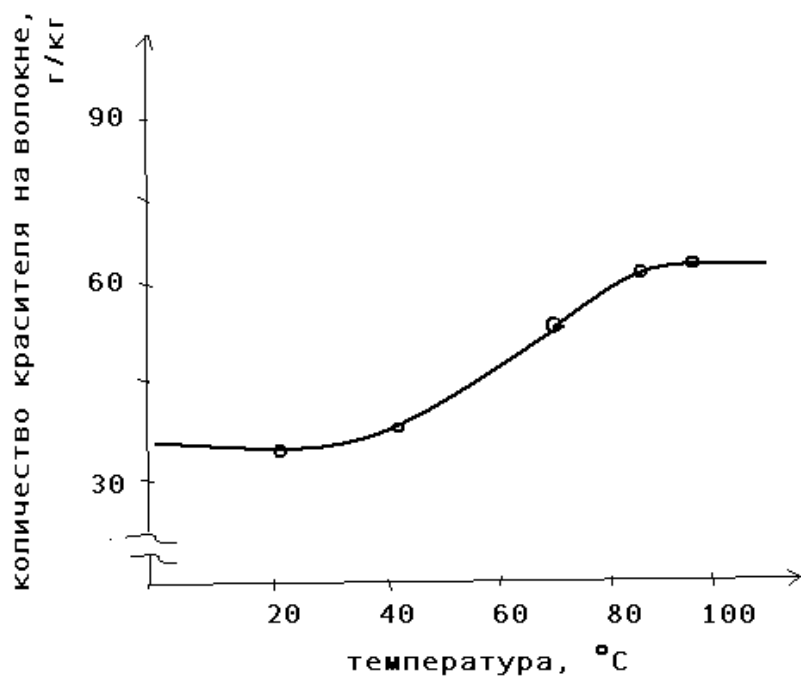


Рис. 4.9. Зависимость степени фиксации активного синего 4 СШ от температуры обработки МЭМКАИ

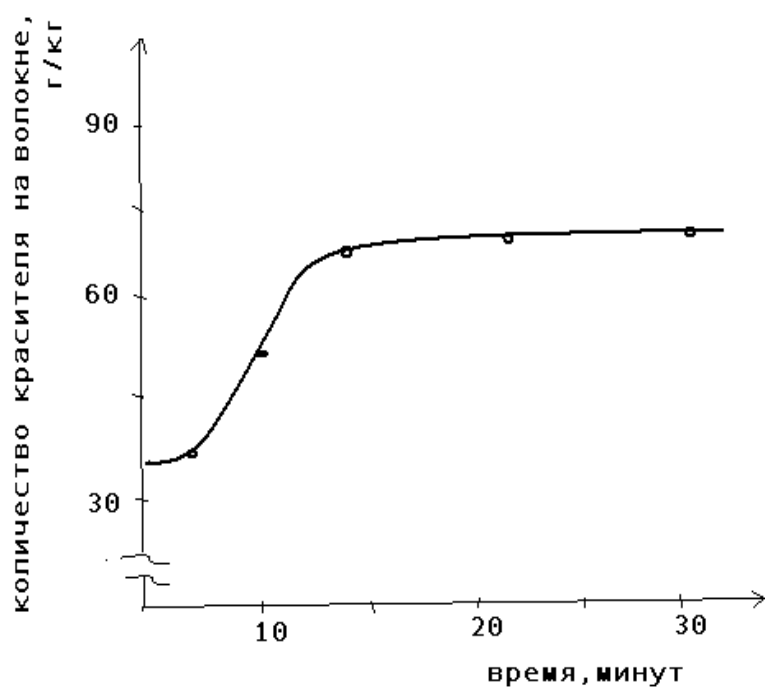


Рис. 4.10. Зависимость степени фиксации активного синего 4 СШ от времени закрепления МЭМКАИ

С целью определения оптимального температурно-временного режима закрепления активного красителя на натуральном шелке изучали его влияние

при концентрации МЭМКАИ 3 и 5 г/дм³. Из рис. 4.9 видно, что степень фиксации активного красителя возрастает с увеличением температуры до 90-95⁰С. Из рис. 4.10 видно, что обработка свыше 12 мин не приводит к существенному увеличению фиксации красителя.

С целью определения оптимального температурно-временного режима закрепления активного красителя на натуральном шелке изучали его влияние при концентрации МЭМКАИ 3 и 5 г/дм³. Из рис. 4.9 видно, что степень фиксации активного красителя возрастает с увеличением температуры до 90-95⁰С. Из рис. 4.10 видно, что обработка свыше 12 мин не приводит к существенному увеличению фиксации красителя.

Показатели прочности окрасок образцов, окрашенных активными красителями, к мокрым обработкам по ГОСТ 9733-61 приведены в табл. 4.7.

Таблица 4.6.

Влияние обработки препаратом МЭМКАИ на фиксацию активных красителей, г/кг волокна

Краситель	Не обработанных МЭМКАИ	Обработанных МЭМКАИ
Активный ярко-красный 5 СХ	13,0	16,5
Активный синий 4 СШ	32,5	82,0
Активный зеленый 5Ж	13,5	45,5
Процион синий П ₃ R	9,0	40,0
Остазин синий НВР	12,0	25,0
Активный голубой 53Ш	11,2	29,0
Цибакрон алый R	8,0	30,0

Таблица 4.7.

**Характеристика прочности окрасок (балл) активных красителей
на натуральном шелке**

Краситель	Не обработанных МЭМКАИ		Обработанных МЭМКАИ	
	к мылу	к поту	к мылу	к поту
Активный ярко-красный 5 СХ	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Активный синий 4 СШ	4/3	3/3	4-5/5	5/5
Активный зеленый 5Ж	4/3	3/3	5/5	4,5-5/5
Процион синий П ₃ Р	3-4/3	2,5-3/3	4,5-5/5	4,5-5/5
Остазин синий НВР	3/3	3/3	5/4	5/4,5-5
Активный голубой 53 Ш	4/3	2,5-3/3	5/5	5/4
Пибакрон алый R	3-4/3	3/3	5/4	4,5-5/3

Таким образом, показана возможность получения прочных тканей из натурального шелка при использовании активных красителей по методу «коса-буяк». Установлен режим крашения и закрепления основ для авровых тканей из натурального шелка.

Состав красильной ванны (г/см^3): краситель-4-5, поваренная соль-10, 30%-ная уксусная кислота. Время крашения - 1 мин при температуре $90-95^\circ\text{C}$. Щелочная обработка, поваренная соль-10, кальцинированная сода-1. Закрепление: МЭМКАИ -2-3 г/см^3 в течении 10 мин при температуре $90-95^\circ\text{C}$. Промывка: сульфол-2 г/см^3 в течении 20 мин при температуре $80-90^\circ\text{C}$, затем в теплой и холодной воде.

И так, можно заключить, что прививка к шелку-сырцу звеньев МЭМКАИ открывает большие возможности для улучшения крашиваемости натурального шелка, расширения интервала окраски широко применяемых красителей, что особенно важно для увеличения ассортимента тканей для национальной одежды Центральной Азии

ГЛАВА V. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ОСНОВНЫЕ ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

§-5.1. Закономерности использования композиции на основе поличетвертичных аммониевых солей.

Шелковая промышленность занимает второе место по объему вырабатываемой продукции – более 11% выпуска тканей в стране.

Шёлк используется весьма многообразно: от верхней одежды до нижнего белья, постельные принадлежности, оформление интерьера, медицинские материалы и т.д. Природная эластичность материала позволяют за счет разнообразных способов скручивания нити делать шелк основой для многих видов ткани: бархат, чесуча, атлас, газ и др [6, с.263-264]. Но в современной швейной промышленности натуральные шелк встречается очень редко.

Шелк – тончайшее природное протеиновое волокно (наподобие человеческого волоса), обладающее уникальными свойствами абсорбировать влагу и регулировать температуру тела в зависимости от сезона и температуры окружающей среды. Шелк - единственный природный материал, который поддерживает идеальный для организма человека микроклимат в зависимости от температуры окружающей среды.

Неоднократно проводившиеся исследования доказали, что постельные принадлежности и одежда из шелка способны обеспечивать профилактику таких болезней, как артрит и ревматизм, сердечно-сосудистые и кожные заболевания, простуда и грипп.

Давно оценены гигиенические свойства шелка – шелк не является местом обитания пылевых клещей, которые вызывают аллергические реакции. Кроме того, шелк усиливает энергетику человека на уровне кожных клеток и задерживает старение организма [110, с.230; 113, с.256; 132, с.7].

Известно, что среднее значение и равномерность изменения натяжения нитей, в процессе перематывания определяют качество подготовки основ к ткачеству [80, с.;27-30; 81, с.27-30; 82, с.92-96] .

Натуральный шелк является биополимером. Коконная нить представляет собой армированную белковую композицию из двух фиброиновых шелковин, соединенных серицином [52, с.78].

Ткани из шелковых нитей полно удовлетворяют современным требованиям, предъявляемым к тканям. Они легки, отличаются красивым внешним видом, малой сминаемостью, особым изяществом. За счет модифицирующих добавок, на основе шелка изготавливаются ткани более функциональные и дешевые.

В процессе производства используется суплирование шелка, которое способствует закреплению серицина на шелковой ткани [117, с.74-77; 52, с. 56;132, с.7]. В процессе производства используется суплирование шелка, которое способствует закреплению серицина на шелковой ткани.

Серицин - это ценное белковое вещество, содержание его в шелке-сырце 25-27%. В настоящее время серицин совершенно не используется, так как он является водорастворимым и вместе с отварочными растворами сбрасывается в сточные воды.

Между тем доказано, что при оптимальном содержании серицина на шелковых нитях они имеют хорошие физико-механические показатели и гладкую поверхность. При содержании 4-5% серицина наблюдаются минимальная обрывность при разматывании, наибольшая устойчивость к многократным деформациям, стиранию и минимальный коэффициент трения. При меньшем содержании серицина шелковая нить имеет повышенную мшистость.

Для получения натурального шелка со стабильным содержанием остаточного серицина разработан режим отварки в присутствии неионогенных ПАВ. Эффективность процесса отварки определяют следующие факторы: концентрация ПАВ, начальное значение рН,

продолжительность отварки [62, с.20-23; 132, с.7].

Отварку проводят в течение 20 минут при температуре $96\pm 1^{\circ}\text{C}$ и модуле ванны 33, содержащей неионогенный препарат (2 г/л) и кальцинированную соду (1 г/л). При отварке на поверхности нити возникает слой неионогенных ПАВ, придающих фрикционные свойства, жесткость и увеличивающих выносливость к многократному изгибу. Это один из способов решения проблемы рационального использования серицина [80, с.27-30; 132, с.7].

Другим способом, обеспечивающим оптимальное соотношение белковых составляющих в изделиях из натурального шелка, является получение и выработка суплированных тканей.

Сущность суплирования заключается в создании системы фиброин-серицин за счет закрепления серицина на фиброине и сохраняется белковая природа волокна.

Проблема суплирования заключается в том, что при закреплении серицина на шелковой ткани она теряет свою мягкость и эластичность. Поэтому в процессе суплирования, на ткани обычно закрепляется не более 10% серицина, при этом не снижаются присущие шелковым тканям свойства.

Описанные в литературе способы умягчения шелковых тканей с закрепленным на них серицином (более 10%) или трудно выполнимы в производственных условиях, или лишь частично позволяют вернуть тканям утраченные свойства [52, с.78; 81, с.31-34; 82, с.92-96; 132, с.7].

В процессе производства натурального шелка возможно снижение плотности суровых тканей при их выработке по основе и утку, так как в процессе суплирования происходит восполнение массы готовой ткани за счет закрепления соответствующей части серицина на фиброине.

Экономия шелкового сырья и улучшение качества тканей из натурального шелка чаще всего достигаются путем их утяжеления. Процесс утяжеления заключается в обработке натурального шелка, полностью освобожденного от серицина, веществами, обеспечивающими увеличение его массы. При этом в зависимости от используемого реагента возможно не только восполнить потерю массы после удаления серициновой составляющей (20-25%), но и получить значительно больший привес (иногда 100%).

Далее будут более детально рассмотрены методы утяжеления тканей классическими способами. В основе самого известного способа утяжеления шелка использована его способность поглощать соединения олова, в частности четыреххлористое олово. Причем каждый цикл (а их может быть

несколько) обработки концентрированным раствором SnCl_4 обеспечивает привес приблизительно 10% [117, с.74-77; 52, с.56; 132, с.7].

Этот способ позволяет получить привес 100% и более, ограничения возникают из-за ухудшения грифа утяжеленной ткани. Этот способ усовершенствуется. Поскольку соли олова придают натуральному шелку жесткость, и он теряет блеск, предлагается утяжеленный шелк подвергать дополнительной обработке гидрофосфатом натрия Na_2HPO_4 [132, с.7].

Еще один способ - утяжеление с помощью эпоксидных смол. Эпоксидные соединения впервые были использованы с целью улучшения качества шелка. Ткань с улучшенными показателями несминаемости и изменения линейных размеров (усадки) была получена в результате обработки раствором, содержащим эпоксидный полимер - продукт поликонденсации глицерина и эпихлоргидрина со средней степенью полимеризации 300, соль или гидроксид щелочного металла, способствующие набуханию эпоксидного соединения и шелка, а также обладающие каталитическим действием в реакции присоединения эпоксидных групп к фиброину с последующей сушкой, термообработкой и промывкой [52, с.78].

Реакция взаимодействия с фиброином протекает с использованием органического растворителя (гексан, этиловый спирт, четыреххлористый углерод) при каталитическом действии солей (NaCl , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и др.) [52, с.78; 18, с.56-58; 32, с.56-60; 68, с.347; 132, с.7]. Использование для утяжеления шелка многофункциональных эпоксидных соединений позволяет улучшить свойства волокон больше, чем при применении моноэпоксидов.

Еще одним методом, который заслуживает внимания, является утяжеление с помощью синтетических смол. Для утяжеления натурального шелка применяют синтетические смолы, которые при кратковременной термообработке способны образовывать эластичную нерастворимую в воде пленку, что позволяет не только получить привес, но и улучшить такие показатели, как разрывная нагрузка ткани, устойчивость ее к окислению.

Утяжеленная ткань приобретает улучшенный внешний вид, наполненность и драпируемость. Утяжеление синтетическими смолами может иметь характер механического утяжеления, в этом случае смола в виде пленки осаждается на нитях, и химического, при котором наступает химическое взаимодействие между волокном и смолой с образованием поперечных связей [132, с.7; 50, с.258-265; 130, с. 24-31].

Необходимо рассмотреть и утяжеление с помощью, привитой сополимеризации. В настоящее время для химической модификации

природных полимеров широко применяется метод сополимеризации с различными мономерами. Прививка новых ветвей полимера иного строения позволяет существенно изменить свойства исходного полимера. Метод привитой сополимеризации позволяет не только получить утяжеленный натуральный шелк, но и придать ему новые ценные свойства, такие, как повышенная стойкость к действию света, истиранию, плесени, кислотам, щелочам и др.

В составе молекул фиброина и серицина натурального шелка имеются значительное количество аминогрупп, которые в присутствии инициаторов легко вступают в реакцию привитой сополимеризации. Прививку можно осуществлять как на шелке-сырце, даже в процессе разматывания коконов, так и на отваренном шелке [153, с.141-146;85, с.124-128;78, с 283 –285;132, с.7; 52, с.78].

Таким образом, можно заключить, что производство шелковых тканей является сложным процессом, отлаженным и хорошо работающим, но все же требующим некоторых изменений.

Актуальность проблемы заключается в придании натуральным волокнам улучшенных физико-механических и специфических свойств, особенно для натурального шелка, используемого для производство медицинских нитей, бактерицидных тканей, а также специально окрашенных тканей «Хан-атласа».

Большие возможности в модификация шелка открывает, как было отмечено выше, прививочная сополимеризация водорастворимых полимеров, а именно, поличетвертичных аммониевых солей - уникального высокомолекулярного соединения, обладающего специфическими свойствами в широком диапазоне [132, с.7; 52, с.78;152, с.47-49;74, с. 122-126].

§-5.2. Исследование физико-химических свойств полимерной композиции

Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств натурального шелка (например, крашиваемости или придания бактерицидности) мы изучали его привитую сополимеризацию с различными четвертичными аммониевыми солями. Вероятно, это связано с численным содержанием доступных реакционноспособных функциональных групп белков на поверхности шелковой нити. Прививка может идти по азоту пептидной связи, третичному углероду цепи и функциональным группами боковых групп атомов [85, с.127-129;153, с.143-146;152, с.47-48].

Модификаторы способны к солеобразованию с карбоксильными группами боковых и концевых групп белков, но и являются эффективными комплексообразователями с различными группами атомов-лигандами (-ОН, SH, -SCH₃, -NH₂, -NH,[>] N-), содержащимися в природных белках [132, с.7]. Сравнение физико-механических показателей исходной и модифицированной ткани приведено в таблице 5.1.

Таблица 5.1.

Свойства модифицированных и исходных шелковых тканей

Показатель	Исходная		Утяжеленная	
Поверхностная плотность, г/м ²	64,1		82,95	
по плоскости	286,2		482,4	
Показатель	Основа	Уток	Основа	Уток
Разрывная нагрузка, Н	628	384	632,1	385,1
Удлинение, %	27,1	35,7	34,8	37,5
на сгибах	1028,9	427,5	1448	649,2
Несминаемость, %	70	72,5	74,5	76
Раздвигаемость, Н	-	8,8	-	9

Модифицированная волокна натурального шелка имеет довольно высокую разрывную прочность, что объясняется высокой степенью ориентации макромолекул полимера вдоль оси волокна. Разрывная прочность модифицированной нити составляет в среднем 9-11 сН/волокно, элементарной нити - 4-5 сН/волокно. Относительная прочность модифицированной нити составляет 27-29,5 сН/текс [132, с.7].

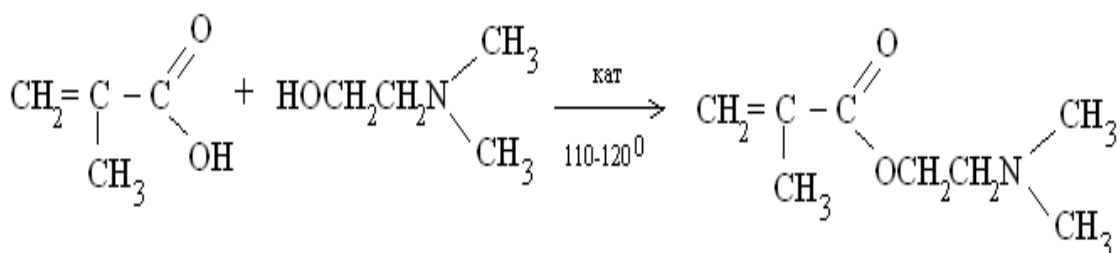
Модифицированный шелк прочен при растяжении. Разрывное удлинение этих шелковых волокон составляет 21-24 %, причем характерны высокое упругое и низкое пластическое удлинение. Благодаря этому модифицированные шелковые волокна, ткани и изделия из них не сминаются в процессе эксплуатации. Вместе с тем упругость волокна натурального исходного шелка несколько меньше [132,с.7], чем модифицированного.

В процессах переработки белковых волокон, с целью устранения некоторых недостатков до настоящего времени технологи, прибегают к введению в ее состав дополнительного количества модификатора различного состава.

В качестве объекта исследования была выбрана полимерная композиция аммониевых четвертичных солей на основе аминокриловых и метакриловых кислот с галогенсодержащими соединениями с той целью её составляющие компоненты позволяет получить высокомолекулярные соединения с комплексом улучшенных свойств [67, с. 30-35; 69, с.33-36]. Объектом же белкового волокна было выбрано немодифицированные и модифицированные шелковое волокно.

Для получения полимерной соли был использован технический продукт N, N-диметиламиноэтилметакрилат, имеющий параметры: $T_{\text{кип}}=333$ К, 88 мм.рт.ст., $n_{\text{д}}^{20} = 1,4390$ [66, с.46; 67, с. 30-35].

N, N-диметиламиноэтилметакрилат-катионный метакриловый мономер получившие широкое распространения в текстильной промышленности. Его обычно получают прямой этерификацией акриловой (метакриловой) кислоты путем алкилирования оксиамином в среде инертного растворителя и в присутствии порошкообразной меди [152, с.38; 157, с.134-135].



Объектами исследования также явились технический продукты монохлоруксусная кислота $T_{\text{пл}} = 355$ К. Известный способ получения йодуксусной кислоты заключается в том, что уксусную кислоту подвергают взаимодействию с NaI при 800°C .

Предлагаемый способ отличается от известного тем, что, с целью упрощения процесса, уксусный ангидрид подвергают взаимодействию с йодом и процесс ведут при $50 - 60^{\circ}\text{C}$. Выход продукта при этом $70 - 75\%$ [158, с.32-34; 157, с.134-135].

В качестве модификаторов служили поличетвертичная соль полидиметиламиноэтилметакрилат с монохлоруксусной кислотой (ПДМАЭМА·МИУК) для шелка.

Для этой цели используются нижеследующие вещества:

в коническую колбу помещают 1 моль диметиламиноэтилметакрилата, 30 мл абсолютного ацетона и прибавляют по каплям 1 моль монохлоруксусной кислоты. Белые кристаллы соли выпадали через 3-4 часа. Колбу с полученной солью помещают в холодильник на 2-3 суток до полного высаживания мономерной соли. Полученную мономерную

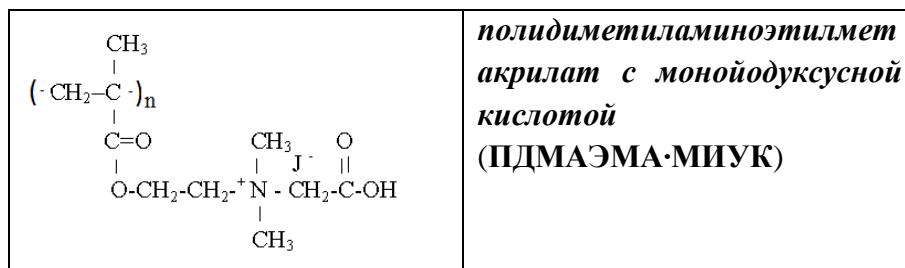
четвертичную соль перекристаллизуется из раствора абсолютного ацетона и этанола в соотношении 9:1 [158, с.32-34]. Выход соли 85-90 % и она не гигроскопична. Вышеуказанный четвертичный аммониевые соль растворяется в воде и некоторых органических растворителях, но не растворяется в бензоле. Плотность N, N – диметиламиноэтилметакрилата с монойодуксусной кислотой – $d_n^{20} = 1,4036$; а температура плавления $T_{пл} = 400 \pm 0,5$ К [69, с.33-36; 72, с.44-46; 158, с.32-34]

Для получения полимерной композиции на основе растворов водорастворимых полимерных солей: в определенное количество дистиллированной воды (например, 97,5 л) при перемешивании добавляли 2,5 кг полимера. Перемешивание продолжают в течение 5 минут. Растворы же полимерной композиции N, N- диметиламиноэтилметакрилата как с монойодуксусной кислотой были приготовлены механическим перемешиванием всех компонентов в соответствующих состояниях при комнатной температуре в течении 10 минут раствор был готов к применению [73, с.510-511; 158, с.32-34].

На массу волокна, с помощью специального устройства, наносили необходимое количество жидкости. Затем волокна смешивали и оставляли на несколько часов для равномерной пропитки раствора по всей поверхности волокон, после чего проводили испытания [74, с.122-126; 158, с.32-34].

При выполнении диссертационной работы подтверждены элементный анализ строение и состав полимерной соли, при этом, вычислено: углерод - 47,48 %, водород-7,19 %, азот- 5,03%; и найдено: углерод -46,81 %, водород- 7,38 %, азот- 5,10 % [152, с.39].

Высокомолекулярные четвертичные аммониевые соли находят эффективное применение в качестве поверхностно-активных веществ [152,с.40], в связи с чем проведено исследование этих свойств четвертичной аммониевой соли:



И так многофункциональные, и тем самым, хорошо растворимое в воде порошкообразное вещество, было использована для разработки полимерной композиции, предназначенной для обработки натуральных белковых волокон. Поверхностное натяжение растворов полимерной композиции определяли при помощи сталогмометра [134, с.8-15; 158, с.32-34].

Поверхностное натяжение вычисляли по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_0 d_x n_0 / d_0 n_x \quad (5.1)$$

где, σ_0 – поверхностное натяжение воды;

σ_x – поверхностное натяжение исследуемой жидкости;

d_0 – плотность воды;

d_x – плотность исследуемой жидкости;

n_x – число капель воды;

n_0 – число капель исследуемой жидкости.

Для улучшения качественных показателей натурального белкового волокна была применена обработка композициями на основе водорастворимых полимеров [158, с.32-34] и их поличетвертичных солей [149, с.170-172; 133, с.34-36; 62, с.20-23]. Исходя из предположения, что наличие в составе композиции водорастворимых полимеров и их солей будет способствовать снижению степени поврежденности поверхности волокон, а также увеличению сил между волокнами, и, таким образом, снижению ворсистости как отдельных волокон, так и пряжи в целом. Кроме того, макромолекулы водорастворимых полимеров и их солей как гидрофильные вещества тоже способствует стабилизации влажности волокна.

С целью выяснения возможности применения полимерных солей, а также других компонентов композиции были изучены физико-химические свойства и их взаимодействие с белковыми волокнами. Степень взаимодействия характеризовали по смачиваемости и потопляемости белковых волокон.

Исследование влияния природы и концентрации водорастворимого полимера и его солей показали, что растворы подобранных высокомолекулярных соединений практически смачивают белковых волокон в незначительной степени (табл. 5.2) [133, с.34-36; 107, с.414; 114, с.240]. Степень смачиваемости волокон, в растворах ПДМАЭМА и ПДМАЭМА·МИУК при различных концентрациях, значительно выше, чем в чистой воде.

Таблица 5.2.

Физико-химические свойства водных растворов композиционных полимеров и их солей от концентрации

Концентрация полимера кг/м ³	Полидиметиламиноэтил метакрилат с монойодуксусной кислотой				Полидиметиламиноэтил метакрилат			
	0,5	1,5	2,5	5,0	0,5	1,5	2,5	5,0
Относит. вязкость, дл/г	1,130	1,225	1,35	1,5	1,12	1,20	1,43	1,63
Смачиваемость волокон за 60 сек., %	40	60	90	100	40	80	70	50
Потопляемость волокна, часы	10	15	>24	20	15	>24	>24	20
Электропроводность, 10 ⁻⁴ Ом ⁻¹	1,51	1,95	1,69	1,60	1,41	1,75	3,06	2,13

Такое явление, по-видимому, объясняется тем, что на границе раздела фаз макромолекул белкового волокна – в твердом состоянии, и растворов водорастворимых полимеров и их солей значение поверхностного натяжения значительно снижается. Такое явление наблюдается в случае смеси растворов различных полимеров полиэлектролитного характера. Кроме того, наличие в составе макромолекул белкового волокна карбоксильных, карбонильных, аминных и других групп может способствовать образованию комплексных соединений между функциональными группами полимеров и их четвертичных аммониевых солей.

Изучение механических свойств белковых волокон, обработанного растворами водорастворимых полимеров и их полимерных солей различных концентраций [158,с.32-34], показало значительное их изменение (табл. 5.3).

Таблица 5.3

Влияние расхода концентрации водорастворимого композиционного полимера на физико-химические и механические свойства белкового волокна

Концентрация полимерной соли, %	Дист. вода	Полидиметиламиноэтил метакрилат с монойодуксусной кислотой			Полидиметиламиноэтил метакрилат		
		1,5	2,5	3,5	1,5	2,5	3,5
Смачиваемость за 60 сек., %	30	60	90	100	80	70	50
Теплота смачиваемости, кал/гр	3,4	6,3	6,2	6,9	6,6	6,0	5,0
Средняя разрывная прочность г.с.	5,0	6,0	7,1	8,1	6,0	7,1	8,0
Среднее разрывное удлинение, %	24,0	25,0	26,0	25,5	24,8	25,6	25,8
Коэфф. вариации по прочности	33,7	31,5	33,5	35,0	33,5	34,5	31,5
Коэфф. вариации по удлинению	28,0	28,5	29	29,5	28,1	29	30,5

Так, например, разрывная прочность волокон во всех случаях выше, чем у исходного волокна, обработанного раствором ПДМАЭМА [139,с.15-23;141,с.15-23].

При определении, теплоту смачивания белковых волокон по теплоте смешивания компонентов раствора, в калориметре типа Шоттки, теплота смачивания волокон находился в пределах 6,0-6,1 кал/гр в растворах полимеров и 5,4 кал/гр в воде [153, с.200].

Уменьшение значений коэффициента вариации по разрывной прочности также указывает на более равномерное распределение макромолекул ПДМАЭМА и ПДМАЭМА·МИУК на поверхности и по всему объему белковых волокон.

Таким образом, изучение влияния обработки белковых волокон водорастворимыми полимерами и их солей различной концентрации показало

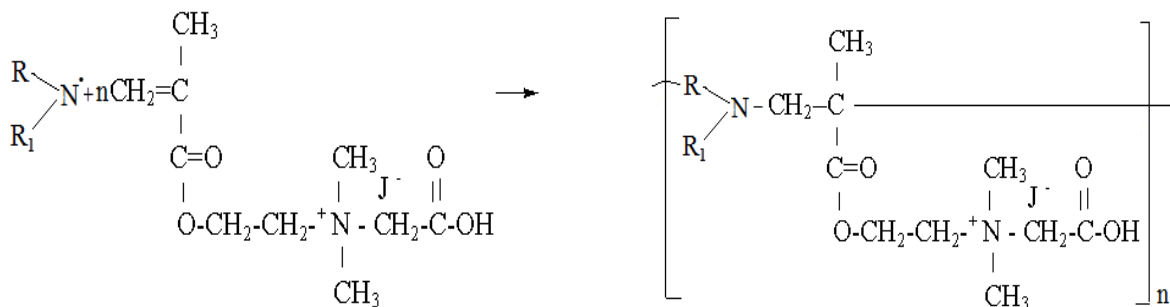
возможность облагораживания с последующим увеличением прочности волокон на разрыв.

§-5.3. Разработка полимерной композиции для модификации шелка

Хорошо известно, что натуральный шёлк, являясь природным волокном, будучи специфическим продуктом жизнедеятельности живого организма (шёлкопряда) по своему строению отличается от других природных волокон (хлопка, шерсти) отсутствием клеточного строения. Ранее отмечалось, что нить натурального шёлка состоит из двух лежащих рядом нитей фиброина диаметром по 10-15 мкм, покрытых снаружи и соединённых между собой серицином фибриллярных образований белков [108, с.135;52, с.78]. Фибриллы, в свою очередь, состоят из ориентированных-кристаллических участков, состоящих из полипептидных макромолекул. Фибриллы, содержа и аморфные (рыхлые) участки оставляют 40-60% общей массы белкового волокна.

Следует отметить, что использованный инициатор и последовательность обработки шелка реагентами способствует образованию радикалов, облагораживающих на поверхности шелковой нити с полимером. В комплексообразовании могут участвовать и другие функциональные группы, в том числе азот пептидной связи. Количество полимера на волокне, зависит от исходной концентрации мономерной соли в растворе [52, с.78].

Механизм процесса, как выше показано, в присутствии полимера с натуральным шелком схематически можно представить следующим образом [78,с. 283-285; 74,с.122-126;73,с.510-511]:



И так, большие возможности в модификация шелка открывает, как было отмечено выше, прививочная сополимеризация водорастворимых полимеров, а именно, поличетвертичных аммониевых солей – уникального высокомолекулярного соединения, обладающего специфическими свойствами в широком диапазоне [153, с.143-145;85, с.127-129;74, с.122-126].

Далее на примере полимера, как наиболее доступного и эффективного модификатора, в качестве стабилизатора влажности белкового волокна, было

изучено изменение физико-химических свойств композиции и их активность по отношению к белковым волокнам (табл.5.4).

Таблица 5,4

Зависимость физико-химических свойств раствора от концентрации полимера

Состав масс, % полимер	Относ. вязкость , $\eta_{отн}$	Коэффициент поверхностного натяж., σ , Н/м	Потопляе- мость волокон, сек.	Смачиваем ость, % (за 60 сек)
0,5	1,32	35	20	460
1,0	1,34	35,5	20	450
2,0	1,40	35,8	20	440
3,0	1,43	36	20	430

При этом количество и полимерной соли как смачивателя составило 0,5% – 3,0% (оптимальная концентрация, при которой показатели механических свойств шелка не ухудшаются). Из данных табл. 5.4 видно, что смачиваемость и потопляемость белкового волокна практически не зависит от концентрации, а коэффициент поверхностного натяжения и вязкость композиции по мере увеличения количества полимера заметно увеличивается [134, с.72;153, с.71-73].

Для случая поличетвертичных аммонивых солей было применено концентрация водной среды. Изучено влияние концентрации воды на смачиваемость и потопляемость белкового волокна (табл. 5.5).

Таблица 5.5

Зависимость физико-химических свойств растворов от концентрации компонента

Состав масс, %		Смачиваемость, % (за 60 сек)	Относ. вязкость, $\eta_{отн}$	Коэффициент поверхностного натяж., σ , Н/м
полимер	вода			
10,0	90	250	1,42	45,8
8,0	92	300	1,43	41,5
6,0	94	400	1,43	38,6
3,0	97	450	1,43	35,8
2,5	97,5	470	1,38	34,6
2,0	98	460	1,38	33,9
1,5	98,5	470	1,37	32,1

Из таблицы 5.5 видно, наличие в составе раствора водорастворимого полимера значительно влияет на активность раствора композиции по отношению натурального белкового волокна и что достаточной концентрацией в составе раствора является содержание полимеров – 2,0 - 3 %.

Следовательно, из данных табл. 5.5, концентрация водорастворимого полимера в интервале концентраций полимерной соли – 2,5-3,0 %: смачиваемость практически не изменяется, что коэффициент поверхностного натяжения находится в пределе 35-36 Н/м, хотя относительная вязкость раствора увеличивается от 1,3 до 1,4 [153, с.78-80;6, с.55-60]. И так, наличие и концентрация водорастворимого полимера не влияет на значение смачиваемости белкового волокна в этих растворах композиции.

Дальнейшие исследования показали [85,с.87-90;122,с.78-80], что при добавлении многоатомных спиртов растворимость фиброина ухудшается и исходя из этого мы изучали роль глицерина в полимерной композиции предназначенным для модификации шелка.

Таблица 5.6

Зависимость физико-химических свойств раствора от концентрации глицерина

Состав масс, %			Смачиваемо сть, % (за 60 сек)	Относ. вязкость, $\eta_{отн}$	Коэффициент поверхностного натяж., σ , Н/м
вода	Полимер	глицерин			
92,0	2,0	7,0	430	1,37	36,1
91,5	2,5	6,0	440	1,41	35,9
92,5	2,5	5,0	450	1,43	35,8
93,0	3,0	4,0	440	1,46	35,6

Из данных табл. 5.6 видно, что в принципе все из изученных растворов композиции, наилучшие результаты получены составляющий 4,0-5,0% глицерина, 2.0-3,0% полимера и 92-93% воды и при этом, способствуют улучшению показателей механических свойств белкового волокна.

§-5.4. Исследование влияния способа модификации на физико-механические свойства шелка

И так, нами показана возможность протекания модифицировании МЭМКАИ с натуральном шелком-сырцом за счет образования бинарных иницирующей систем между аминокгруппой серицина и инициатора при невысоких температурах. Установлено, что с увеличением концентрацией и продолжительностью реакции возрастает степень прививки мономера к натуральному шелку-сырцу в водной среде [52,с.78].

Таблица 5.7

Влияние природы полимерного вещества на физико-химические свойства раствора и смачиваемость белковых волокон

Наименование полимера	Дистиллированная вода	Полидиметиламиноэтил метакрилат с монойодуксусной кислотой	Полидиметиламиноэтил метакрилат
рН раст-вора	6,8	7,0	7,0
Коэффициент поверхностного натяжения, σ , Н/м	72,75	35,2	36,9
Смачиваемость за 60 секунд, %	10	450	325
Потопляемость, сек	24 час	22	20

Как уже указывалось, глубина и степень равномерности нанесения композиции, в основном, зависит от присутствия полимерной соли в качестве смачивателей (табл.5.7).

Потопляемость во всех случаях составляет 20-40 секунд, т.е. достаточно высокая. Следует указать, что активность смачивателей обратно пропорционально значению поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ.

Поскольку природа композиционного вещества незначительно влияет на его активность, когда в качестве смачивателя был использован поличетвертичная соль (табл. 5.8) [153, с.200;159, с.136-142].

Таблица 5.8

Влияние природы и концентрации полимерного вещества на физико-химические и механические свойства одиночного белкового волокна

Наименование и концентрация полимерной соли, %	Дистиллированная вода	Полидиметиламиноэтил метакрилат с монойодуксусной кислотой			Полидиметиламиноэтил метакрилат		
		1,5	2,5	3,5	1,5	2,5	3,5
Смачиваемость, % от массы волокна	10	400	450	470	380	440	460
Теплота смачиваемости, кал/гр	5,4	7,0	9,0	8,05	7,4	9,1	10,9
Потопляемость, сек.	>24 час	50	25	20	40	20	15
Средняя разрывная прочность, г.с.	5,6	5,5	5,3	5,0	5,4	5,4	5,0
Среднее разрывное удлинение, %	25,0	26,5	28,9	29,1	28,0	29,6	29,0
Коэфф. вариации по прочности	33,7	31,5	31,8	32,0	31,5	31,9	32,1
Коэфф. вариации по удлинению	28,0	28,5	28,8	28,6	28,9	28,5	28,8

По данным табл. 5.8 видно, что высокую степень активности показывают все полимеры, в качестве смачивателя, при концентрации 1,5-3%. Уменьшение прочности на разрыв волокна при различных концентрациях (выше 1,5%) полимерного вещества показывает, что молекулы смачивателей способствуют пластификации, и тем самым снижают силы межмолекулярного взаимодействия и облегчают процесс перемещения макромолекул фиброина и их надмолекулярных образований под действием напряжения [153, с.200; 153, с.106-107;133, с.34-36;137, с.24].

В тоже время смачиваемость и потопляемость белкового волокна в растворах различных концентрациях резко отличается от этих значений, и даже без присутствия инициатора, в растворах полимерных поверхностно активных веществ (табл. 5.9).

Из таблицы 5.9 следует, что по мере увеличения концентрации полимерной соли (особенно 5,0%) прочность волокна на разрыв снижается, а удлинение при разрыве увеличивается, что соответствует процессу пластификации фиброина белкового волокна при поглощении этих растворов [153, с.200;158, с.32-34].

Таблица 5.9

Влияние природы и концентрации полимерной соли на физико-химические и механические свойства белкового волокна

	Дистиллированная вода	Концентрация полимерной соли, %			
		1,5	3,0	5,0	
Смачиваемость, % от волокна	10	15	25	35	
Теплота смачиваемости, кал/гр	5,4	6,1	6,3	6,1	
Потопляемость, час.	>24	>24	>24	>24	
Средняя разрывная прочность, г.с.	5,6	5,6	5,5	5,4	
Среднее разрывное удлинение, %	25,3	26,1	28,5	31,2	
Коэффициент вариации, %	по прочности	33,7	32,1	31,5	31,0
	по удлинению	28,0	28,1	28,1	28,2

Белковое волокно, обработанная подобным раствором, обладает наибольшими значениями разрывной нагрузки и наименьшими значениями коэффициента вариации по прочности. Это, очевидно, связано с

образованием комплексов макромолекул фибрина белкового волокна с макромолекулами водорастворимого полимера, особенно на поврежденных участках волокна [152, с.83;158, с.32-34].

ГЛАВА VI. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЗДАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА

§-6.1. Исследование влияния созданных полимерных композиций на качество натурального шелка.

Развитие текстильной промышленности в Узбекистане связано с решением многих экономических и социальных задач, обеспечения высокого уровня занятости населения и расширения товаров народного потребления [52, с.78].

Для производств, специализирующихся на создании материалоемких тканей из натурального шелка, совершенствование процессов в направлении возврата отходов производства в технологический цикл, является актуальным и значимым как для удешевления продукции, повышения ее конкурентоспособности, расширения ассортиментного ряда, так и экологизации производства за счет минимизации отходов [127, с.238-242;155, с.16].

Большую часть дефектных коконов отбирают шелководы при съеме с коконников. Первичная обработка этих коконов проводится отдельно. При сортировке коконов в сортировочном цехе с коконов снимается вата-сдир, производится калибровка и отбираются дефектные коконы от 6 до 12 %. От 50 до 60 % дефектных коконов подвергаются размотке, а остальные отправляются на шелкопрядильные фабрики, для переработки в пряжу [155, с.16].

В настоящее время, всего 10-11 % отходов не перерабатываются промышленностью и попадают в не утилизируемые промышленные отходы. Однако, с переходом предприятий шелковой отрасли на рыночные отношения, увеличение объема производства изделий из натурального шелка, ввиду его высокой стоимости, как указывается в директивных документах правительства, будет происходить в основном за счет более эффективного использования коконного сырья и разработки безотходных технологий переработки коконов [95, с.36].

Результаты анализа современного состояния вопроса показали, что в настоящее время на шелкомотальных предприятиях Республики Узбекистан выход шелка-сырца не превышает по отрасли 32-35% при шелконосности оболочки коконов 50-53 %. В то же время для таджикских и японских шелководов этот показатель составляет 28-30 % и 44-46%, соответственно.

Качество производимого шелка-сырца также низко и не соответствует мировому уровню [95, с.36;154, с.3-4; 155, с. 3-4].

Анализ литературы показал, что вопросу извлечения серицина из натурального шелка уделено достаточного внимания. Однако, в большинстве работ целью извлечения является простое удаление серицина из нитей шелкасырца, как отрицательно влияющего вещества на процесс крашения и отделки тканей, без учета изменения физико-механических свойств исходного материала [155,с.16].

И так, серицин своего рода шёлковый клей, содержание которого составляет около 20-25% от веса шёлкового волокна; при размотке коконов на шёлковых комбинатах значительная часть серицина растворяется в воде. Данное обстоятельство, связанное с технологией обработки шёлкового волокна, выдвигает вопрос о влиянии отмеченной обработки на структуру и механические свойства волокон, то есть каковы они для шёлка с серицином и без серицина [108, с.135].

Узбекистан является крупным производителем шелковых тканей, поэтому вопросы совершенствования технологии их производства и улучшения качества продукции имеют принципиальное значение [52, с.78].

В связи с этим, возникает необходимость резко повысить уровень поисковых работ самыми различными современными методами физико-химического эксперимента, открывающих новые пути получения переработки полимеров, которые позволяют улучшить эксплуатационные свойства природных материалов и изделий из них [108, с.135].

В настоящее время во всём мире используются достижения современной науки о физикохимии шёлка по устранению указанных недостатков. В литературе имеются данные, посвящённые изучению механических свойств, структуры и химического состава шёлка [108, с.135].

В условиях самостоятельного определения путей завоевания республикой мировых рынков не только текстильного сырья, но и готовой продукции на его основе, большую роль играет поиск новых подходов к решению вопросов по использованию сырьевых ресурсов, повышение качества продукции, постоянное совершенствование технологии отделки тканей и разработка технологически новых прогрессивных процессов, с применением химических материалов [52, с.78].

Рост спроса на шелковые ткани и расширение их ассортимента за счет разработки костюмных и сорочечных тканей, изготавливаемых на основе НШ,

требует разработки новых способов отделки, обеспечивающие высокие эксплуатационные свойства [52, с.78].

В связи с этим, особое внимание уделяется поиску новых подходов к физической и химической модификации шелка в процессах его переработки, способствующих целенаправленным структурным изменениям волокна, обеспечивающих интенсификацию процессов отделки при максимальной сохранности физико-механических и улучшении эксплуатационных свойств готовой продукции. Комплексное изучение закономерностей процессов, протекающих на каждом этапе химической отделки природного натурального полимера, даёт возможность нового подхода к решению проблемы- создания новой эффективной химической технологии НШ [52, с.78].

В связи с актуальностью рационального использования сырьевых ресурсов на сегодняшний день особое внимание уделяется исследованию и разработке новых способов улучшения характеристических свойств на волокнистом материале в процессе переработки с использованием модификатора [52, с.78].

Подход к этому вопросу может быть двояким:

с использованием синтетических химических ресурсов, на что обращается особое внимание многих исследователей;

модификация текстильных волокнообразующих полимеров с помощью специальных химических составов, путем введения в текстильные полимеры новых реакционноспособных функциональных групп, склонных к образованию комплексных соединений [52, с.78].

Хорошо известно, что натуральный шёлк, являясь природным волокном, будучи специфическим продуктом жизнедеятельности живого организма (шёлкопряда) по своему строению отличается от других природных волокон (хлопка, шерсти) отсутствием клеточного строения [108, с.135].

Нами ставится и целенаправленно решается задача уменьшить извлечения серицина из шелкового волокна в условиях производства с целью сохранения физико-механических свойств исходного материала.

Исходя из результатов анализа периодической литературы, данное исследование посвящается установлению влияния крутки и числа сложений на структуру шелковой нити и степени полезного использования полимерных композиций, и установлению режимов облагораживания с учетом надмолекулярной структуры нити. Результаты таких исследований

дают возможность рационально использовать для крашения шелка дорогостоящего класса красителей.

Наряду с другими параметрами процессов механической технологии получения шелковых текстильных нитей степень крутки оказывает существенное влияние на результаты сохранения качеств ткани, т.к. при этом под действием деформации происходят изменения структуры шелковых нитей на надмолекулярном уровне. В целях детального изучения этих изменений с применением сорбционных, рентгеноструктурных и электронно-микроскопических методов анализа, нами были изготовлены нити с разной степенью крутки и числом сложений. Первоначально было изучено влияние степени крутки и числа сложений на прочностные характеристики нитей шелка по ГОСТ 1674-77, полученные результаты приведены в табл.6.1.

Таблица 6.1

Физико-механические свойства нитей шелковых волокон

Крутка кр/м	Число сложений	Лин. плот-ть, текс	Разрывная нагрузка, P_p , сН	Относ. разрыв. нагрузка P_0 , сН/текс	Удли- нение, %	Работа разрыва, сН x см
338	2	5,1	122,9	23,9	18,3	361,0
700	2	5,0	143,7	25,3	14,6	732,2
700	6	17,0	312,4	23,8	18,2	1625,8
2000	2	5,5	215,6	40,8	17,6	1163,3
2000	4	12,2	513,4	31,5	18,9	2981,2

По результатам табл. 6.1. видно, что с увеличением крутки и числа сложения наблюдается увеличение всех физико-механических свойств [127, с.238-242].

Основной причиной повышенной обрывности при прохождении нити через глазки галев являются динамические удары по максимально растянутым нитям со стороны нижних и верхних частей глазка галева. Для снижения обрывности нами предложена модификация шелка с поличетвертичной солью диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой. Степень выравнивания натяжения нитей зависит от упругих свойств этого элемента, которые определялись экспериментально [95, с.36].

Сорбционные свойства образцов шелковых нитей с разной степенью крутки и сложения, также представленные в табл. 6.2 показывают, что

увеличение числа сложений нитей приводит к снижению значений удельной поверхности ($S_{уд}$) и суммарного объема пор (W_0) и в то же время увеличению значений среднего радиуса пор (r_{cp}) [128, с. 233-241].

Таблица 6. 2

Поверхностные и объемные свойства нитей шелковых волокон

Образец нити		Удельная поверхность, $S_{уд}$, м ² /г	Суммарный объем пор W_0 , см ³ /г	Радиус пор r_{cp} , Å	Степень кристалличности, %
С круткой, кр/м	С числом сложений				
338	2	78,2	0,139	35,6	64,0
700	2	84,8	0,075	17,7	61,0
700	6	36,0	0,076	42,2	67,0
2000	2	103,0	0,109	21,1	59,0
2000	4	54,1	0,085	25,8	69,0
Шелк-сырец		83,7	0,108	25,8	63,0

В случае одинакового числа сложений с увеличением крутки (кр/м) растет значения удельной поверхности ($S_{уд}$). У образца с круткой 338 кр/м наибольшие значения суммарного объема пор (W_0) и среднего радиуса пор (r_{cp}).

Увеличение значений крутки при одинаковом сложении нитей способствует некоторому снижению степени кристалличности, а увеличение числа сложений и крутки приводит к увеличению степени кристалличности на 6-10 % по сравнению с исходным шелком сырцом.

Таблица 6.3

Влияние условий реакции на степень прививки полимера к волокну

Продолжительность реакции	1		2		3	
	50 ⁰ С	40 ⁰ С.	50 ⁰ С	40 ⁰ С.	50 ⁰ С	40 ⁰ С.
Температура реакции	50 ⁰ С	40 ⁰ С.	50 ⁰ С	40 ⁰ С.	50 ⁰ С	40 ⁰ С.
Масса волокна после реакции, г	0,2040	0,2026	0,2150	0,2040	0,2201	0,2051
Привес, %	1,8	1,2	7,35	2,4	10,00	2,5

Примечание: концентрация мономера-30 %, ПН-1 % от массы мономера, модуль ванны 1:10, масса волокна до реакции – 0,2000.

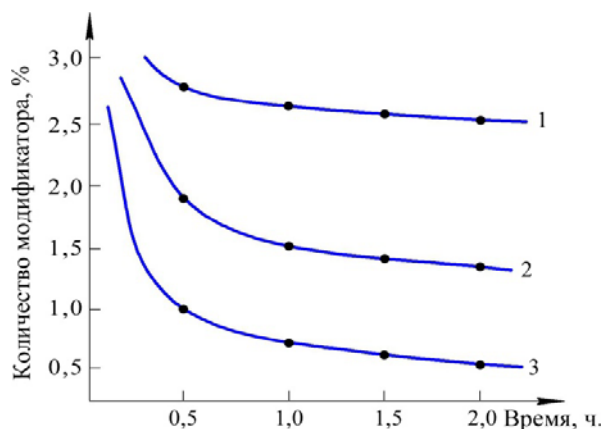
Молекулярная масса волокнообразующего полимера является решающим фактором при формировании его структуры и определяет его физико-механические и эксплуатационные свойства. Молекулярная масса

фиброина и серицина определены различными физико-химическими и оптическими методами исследования [52, с.78].

Предварительно было установлено, что прививка полимера быть получены при относительно невысоких температурах в среде инертного газа. В качестве инициатора использовали персульфат (ПН) натрия $-3 \cdot 10^{-3} \div 1.5 \cdot 10^{-1} \%$ от массы полимера. Максимальный выход сополимера (11-12 %) был получен в присутствии $1,2 \cdot 10^{-2} \%$ ПН, температуре 333 К и продолжительности реакции 1-2 ч [85, с. 125-126; 83, с. 122-126; 79, с.43-46].

Большие возможности в модификация шелка открывает, как было отмечено выше, прививочная сополимеризация водорастворимых полимеров, а именно, поличетвертичных аммониевых солей - уникального высокомолекулярного соединения, обладающего специфическими свойствами в широком диапазоне [152, с.83].

Следует отметить, что использованная нами последовательность обработки шелка реагентами способствует образованию радикалов, инициирующих привитую сополимеризацию полимера на поверхности шелковой нити. В комплексообразовании могут участвовать и другие функциональные группы, в том числе азот пептидной связи.



1-50⁰С (без ПС); 2-30⁰С; 3-40⁰С (в присутствии ПС).

Рис. 6.1. Уменьшение количество полимера в растворе от продолжительности реакции при температуре

В производственных условиях прививочную сополимеризацию осуществляли при температуре 323-333К и различных концентрациях инициатора и мономера [52, с.78].

Из рис. 6.1 видно, что обработка волокон с полимерным модификатором приводит к существенному увеличению прививка полимера, надо отметить (рис. 6.1), что количество сшитого модификатора увеличивается на 20-70 % [146, с.54-55; 160, с.21].

И так для улучшения технологических и эксплуатационных свойств натурального шелка (например, окрашиваемости или придания бактерицидности) мы изучали его привитую сополимеризацию с различными четвертичными аммониевыми солями. Исследовали получение привитых сополимеров белков натурального-шелка-фиброина с β -метакрилоилэтил – N,N – диметилметиленкарбоксаммониййодидом (МЭМКАИ) в условиях его полимеризации [85,с. 145-152].

§-6.2. Структурные и сорбционные свойства модифицированных фибриллярных шелковых волокон

Исследования показали, что в качестве компонентов обрабатываемой смеси, способной модифицировать белковые материалы, введение в систему солейполимерных растворов приводит к образованию химической связи с белком посредством взаимодействия модификатором со свободными карбоксильными группами и происходит связывание полимеров с помощью координационной связи с четвертичным азотом с образованием комплексного соединения [52, с. 78].

Обработка проводилась в водном растворе полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой при модуле 1:50 и температуре 95°C в течении 10 минут с содержанием модификатора, концентрация которого варьировалась от 1 до 3% (1-3,0 г/см³) от массы волокна. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при концентрации полимерной соли, равной 3% от массы волокна происходит максимальное поглощение модификатора волокном (табл.6.4) [52,с. 78].

Таблица 6.4.

Влияние концентрации модификатора на образование привитую сополимеризации на натуральном шелке

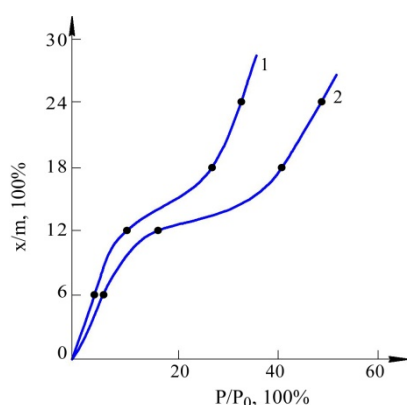
Продолжительность реакции	Концентрация полимера в растворе		Концентрация полимера в остаточной ванне	рН раствора
	%	г/дм ³	г/дм ³	
1.	3	0,3	0,08	4,5
2.	2,5	0,25	0,23	4,0
3.	2	0,20	0,3	4,1
4.	1,5	0,15	0,57	3,8

Следует отметить, что использованная нами последовательность обработки шелка реагентами способствует образованию радикалов, инициирующих привитую сополимеризацию МЭМКАИ на поверхности шелковой нити.

Белковое волокно имеющий высокие объемные свойства, проходя ванну, содержащий водный раствор полимера максимально сорбирует полимера, и модифицированная волокна представляет собой необратимую деформацию межмолекулярных связей структурных элементов модификатора с существенным изменением величины внутренней поверхности волокна. При этом происходит уплотнение структурных элементов в волокне. Введенное в волокна полимер препятствует уплотнению структуры и волокно после модификации и промывки представляет собой плотный облагороженный полимером.

Модификация структуры белкового волокна за счет модификации полимерными агентами должно изменить сорбционные свойства волокна. Получены кинетические кривые сорбции паров воды (рис. 6.2) использованы для определения удельной поверхности волокна, суммарного объема пор и радиуса пор [52, с. 78].

Изучено структурно-сорбционные свойства образцов модифицированных волокон. При этом можно полагать, что в результате определения последних по сорбции паров воды будет место набухания поверхностных слоев волокон. На рисунке 6.2 представлены данные как исходного, так и обработанного композицией белковых волокон [152, с.83;52, с. 78;85, с.160].



1-исходное волокно, 2-после обработки композицией на основе ПС ДМАЭМА МИУК.

Рис. 6.2. Сорбция паров воды белкового волокна

Из рис. 6.2 видно, что изотерма сорбции паров воды волокном имеют S-образную форму. Выявлено, что опытный образец обладает меньшей сорбционной способностью, особенно это ярко проявляется при высокой

упругости паров воды, когда происходит конденсация воды в крупных порах адсорбента, каковыми являются поврежденные участки волокон. Установлено, что значения сорбции паров воды белкового волокна изменяются после обработки поличетвертичной солью. Это связано изменением плотности упаковки структур на поверхности волокна [158, с.32-34].

Данные исследования также свидетельствуют о том, что при обработке волокон водорастворимыми полимерами на основе поличетвертичной соли значения параметров микроструктуры поверхности волокон увеличиваются [159, с.136-142].

Это свидетельствует об уплотнении структуры волокон. Удаление влаги из обработанного волокна происходит труднее и волокно становится более гидрофильным [159, с.136-142].

Для выяснения структуры модифицированного белкового волокна полимерной композицией на основе поличетвертичной аммониевой соли β -метакрилоилэтил – N, N – диметилметиленкарбоксаммонийиодида были применены методы ИК- спектроскопии [85, с.77-78; 98, с.33-37; 159, с.136-142].

Для полного представления о проходящей химической реакции и для определения функциональных групп, участвующих в этом процессе, необходимо провести качественный анализ существующих химических групп их расположение и взаимодействия (рис.6.3), что осуществляется с помощью инфракрасной спектроскопии [52, с.78].

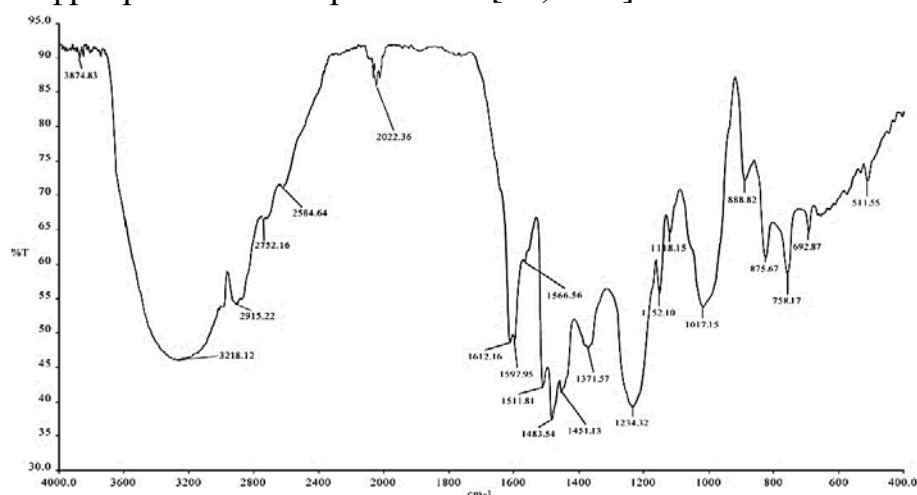


Рис.6.3. ИК-спектры поглощения фиброина натурального белкового волокна

Для исходного шелка характерно, наличие в спектрах полоса поглощения при 1645 и 1680 cm^{-1} свидетельствует о наличии регулярных водородных связей между аминокислотными звеньями в молекуле фиброина.

Полоса поглощения при частоте 1157 см^{-1} происходит от крутильных колебаний метиленовых групп $\nu(\text{CH}_2)$ и валентных колебаний $\nu(\text{CH})$ в группе полипептидной цепи. Полосы поглощения при частотах 1061 см^{-1} и 989 см^{-1} происходят от колебаний связей $=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ в полипептидной цепи $\nu(=\text{C}-\text{C}=\text{C})$ и валентных колебаний $\nu(\text{CH})$. Широкая полоса поглощения в области $3303,39\text{ см}^{-1}$ валентным колебаниям $-\text{OH}$ и $=\text{NH}$ групп связанных водородной связью [52, с.78; 91, с. 40].

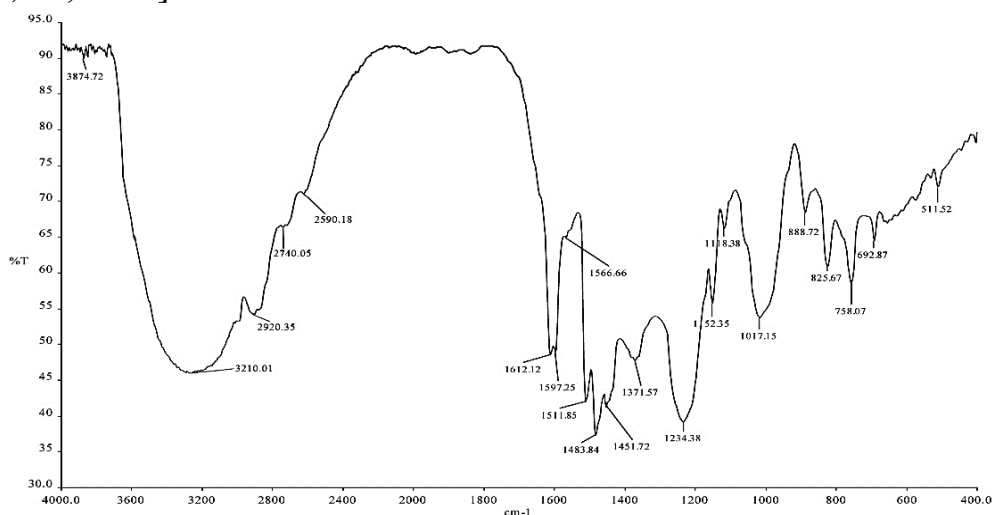


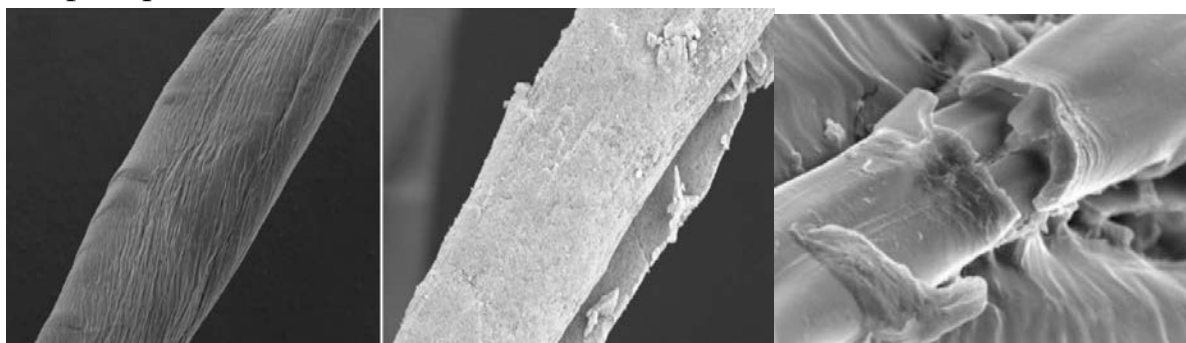
Рис.6.4. ИК-спектры поглощения фиброина натурального модифицированного белкового волокна с поличетвертичной солью

В спектре модифицированных образцов полосы $542,37\text{ см}^{-1}$ сдвинуты на $552,5\text{ см}^{-1}$, появляются новая полоса $816,95\text{ см}^{-1}$ характерная для $=\text{CH}_2$ -групп включенных в различные блоки $(=\text{CH}_2)_n$ (рис.6.4.), которая может быть результатом образования взаимодействия полимера химически связанной с белковым волокном [52,с.78;153,с.86-87;112, с. 230]

Таким образом, ИК-спектральным анализом установлено, что модификатор содержащий многофункциональной поличетвертичной соли полимера, химически взаимодействуя с белковым волокном, приводит к уплотнению его структуры, т.е. облагораживание не приводит к существенным изменениям надмолекулярной структуры натурального шелка. Характерной для $\nu(\text{NH})$ групп пики в области $1223,7\text{ см}^{-1}$ и 1432 см^{-1} сдвинуты $1228,8\text{ см}^{-1}$ $1437,2\text{ см}^{-1}$, также полосы $2927,1\text{ см}^{-1}$, $2977,97\text{ см}^{-1}$, $3074,58\text{ см}^{-1}$ сдвинуты в области более низкой частоты $2922,03\text{ см}^{-1}$, $2972,88\text{ см}^{-1}$, $3069,49\text{ см}^{-1}$ соответственно. указывает на изменения его количество. Химическое взаимодействие может протекать за счет карбоксильных групп модификатора и гидроксильных групп белкового волокна. Ионизированные аминокислотные группы полимера могут взаимодействовать с карбоксильными группами белкового волокна [52,с.78;85,с.94-95;111,с.23;153,с.120-121].

С целью выяснения возможности применения полимерных солей, были изучены физико-химические свойства и их взаимодействие с белковыми волокнами. Белковое волокно имеющий высокую объемные свойства, проходя ванну, содержащий водный раствор композиции максимально сорбирует полимер. При этом происходит уплотнения структурных элементов в волокне. Введенное в волокна полимер приводит к уплотнению структуры и волокно после модификации и промывки представляет собой плотный облагораживанной полимером [131, с.363; 67, с.30-35; 66,с.45-46;].

Электронно-микроскопические исследования проведен нами при помощи чешского прибора марки Тесла Б-242 Е [145,с.463-465]. На рисование 6.5 показаны электронные микрофотографии исходных и модифицированных белковых волокон.



Немодифицированное
волокно X=800

Модифицированное
волокно X=800

при обрыве X=800

Рис. 6.5. Электронно-микроскопические снимки реплик с поверхности натуральных белковых волокон

На поверхности видны характерные для белковых волокон складки, расположенные под углом к оси волокна [159, с.136-142].

После обработки полимерной композицией на основе β -метакрилоилэтил-N, N-диметилметиленкарбоксаммонийиодида (рис. 6.5), поверхность волокон становится более однородной, и в общем, более сглаженной [159, с.136-142; 153, с.93-94; 85, с.100-10; 69; с.33-36].

На основании микроскопических исследований следует отметить, что наличие полимерной соли на поверхности белковых волокон, позволяет улучшению перерабатываемости волокна из-за сглаживания поверхности и сохранения повышенной влажности волокон за счёт использования гидрофильных добавок [158, с.32-34]. В работе методом сорбции паров воды, были оценены микроструктуры обработанных полимерной композицией на основе β -метакрилоилэтил – N,N – диметилметиленкарбоксаммонийиодида,

определены удельная поверхность, радиус и объём субмикроскопических пор (табл.6.5) [159,с.136-142].

Таблица 4.5.

Влияния модификации шелкового волокна на структурно-объемные свойства

Образцы	Исходн	Модифицированный раствором			
		1%	2.0 %	2.5 %	3%
Емкость монослоя. X_T , г/г	0.0035	0.0039	0.0043	0,0045	0.0068
Удельная поверхность, $S_{уд}$	13.70	19.22	21.76	31,64	43.90
Суммарный объем пор W_o ,	0.051	0.041	0.038	0, 035	0.024
Радиус капилляров, r_k , А°	74.39	68.03	57,65	39.29	34.31

Удельная поверхность и суммарный объем волокна после модификации изменяется по-разному, по-видимому, в разбавленных растворах молекулы полимера расположены достаточно далеко и не образует крупные ассоциаты [52, с.78]. В результате относительно мелкие фрагменты молекулы полимера легко диффундирует в поры волокна, которая также подтверждается определением количество полимера на волокне и все же фрагменты молекул полимера в растворе частично сорбируется волокном и покрывает его поверхность [52, с.78;133, с.34-36;142, с.68-73;75, с.158-162]. В результате суммарный объем пор и радиус капилляров уменьшается.

При химической модификации изменение химического строения волокнообразующего полимера осуществляется введение в полимер новых активных групп путем сополимеризации или последующей химической обработкой уже модифицированных волокон [56, с.180;129, с.332;94, с.118;104, с.12].

Таким образом, ИК-спектральным анализом установлено, что модификатор содержащий многофункциональной поличетвертичной соли полимера, химически взаимодействуя с НШ, приводит к уплотнению его структуры. Химическое взаимодействие может протекать за счет карбоксильных групп модификатора и гидроксильных групп НШ. Ионизированные аминогруппы полимера могут взаимодействовать с карбоксильными группами НШ [52, с.78].

§-6.3. Исследование физико-механических свойств модифицированных натуральных белковых волокон

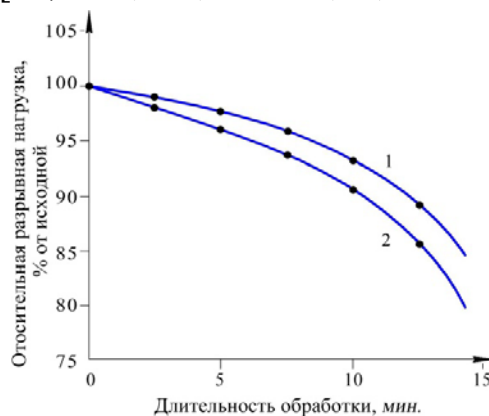
К показателям качества текстильных материалов по механическим характеристикам относятся: усилие при разрыве, удлинение при разрыве, полная деформация, разрывная нагрузка, жесткость и др. Эти свойства обеспечивают устойчивость изделий к многократным изгибам, удобства и комфортность в эксплуатации [123, с.177].

Определение этих свойств параметров необходимо нам при учете параметров технологического процесса получаемого материала. Нагрузки возникнут при нанесении модифицирующей композиции, пропуске исследуемого материала через машину, где она продвигается под натяжением [123, с.177].

Оценка прочностных характеристик текстильных материалов проводилась стандартным методом по ГОСТ 3813-72 [88, с.34].

При оценке возможности использования модифицирования в том или ином процессе отделочного производства, прежде всего, необходимо комплексно подойти к исследованию физико-механических свойств материалов, которые будут изменяться одновременно с физическими и физико-химическими свойствами волокон [88, с.34].

Анализ литературы показал, что некоторые исследователи регистрировали изменения физико-механических свойств натуральных белковых волокон, обработанных с полимерными агентами, в частности, повышение их прочности [52, с.78;138, с.39-42;98, с.33-37;90, с.20].



1-обработка исходного волокна до 5-минута

2-обработка исходного волокна после 5-минута

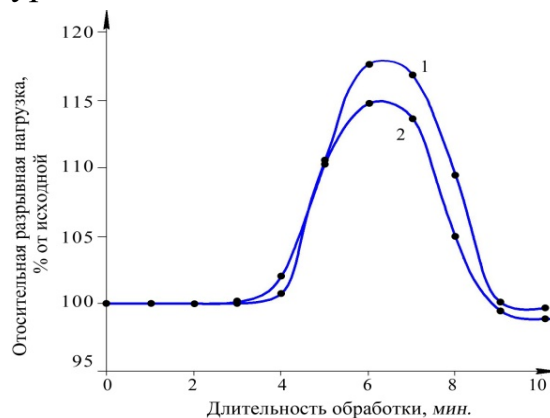
Рис. 6.6. Изменение прочности белковых волокон в зависимости от условий тепловой обработки

Однако имеющиеся данные носят дискретный характер, вследствие чего, невозможно составить целостной картины, описывающей изменение прочностных характеристик волокнистых материалов в зависимости от

продолжительности и условий тепловых обработок. Кроме того, необходимо провести сравнительную оценку влияния различных тепловлажностных обработок на физико-механические свойства тканей.

Анализ, полученных зависимостей показывает, что кратковременный нагрев при $t = 95-100^{\circ}\text{C}$ не влияет на прочностные характеристики исходной, а термообработка свыше 5 мин приводит к их снижению, что свидетельствует о частичной деструкции волокон рис. 6.6. Полученные данные не противоречат представлениям классической теории о действии температур на натуральное волокно [90, с.20].

В отличие от традиционного способа нагрева, обработка с полимерами способствует улучшению механических характеристик текстильного материала (рис.6.7). Улучшение прочностных характеристик белкосодержащих волокон можно объяснить изменениями, протекающими в надмолекулярной структуре волокна [52, с.78; 90, с.20].

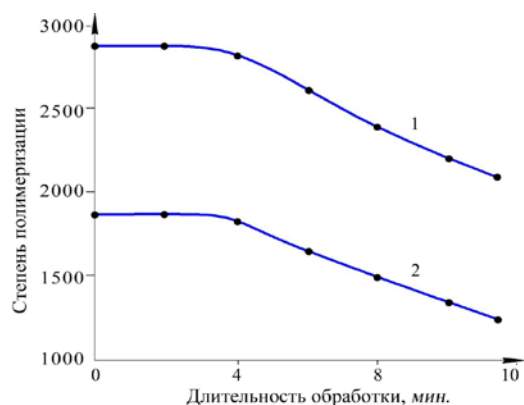


1-обработка модифицированного волокна до 5-минута

2-обработка модифицированного волокна после 5-минута

Рис. 6.7. Изменение прочности модифицированных белковых волокон в зависимости от условий тепловой обработки

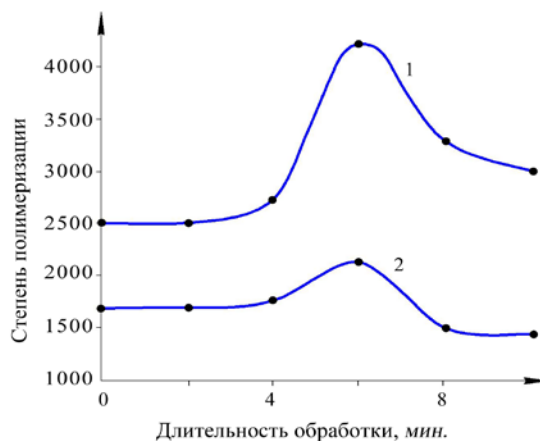
С увеличением подвижности сегментов полимерной цепи происходит разрушение существующих между макромолекулами водородных связей и образование новых в более энергетически выгодном состоянии. В результате происходит перераспределение нагрузки между отдельными структурными элементами [88, с.34]. Упрочнение волокна возможно и за счет изменения его молекулярной структуры, за счет образования некоторого количества прочных ковалентных связей между соседними макромолекулами с помощью функциональных групп [88, с.34].



1-обработка исходного волокна до 5-минута

2-обработка исходного волокна после 5-минута

Рис. 6.8. Изменение степени полимеризации волокон в различных условиях



1-обработка модифицированного волокна до 5-минута

2-обработка модифицированного волокна после 5-минута

Рис. 6.9. Изменение степени полимеризации волокон в различных условиях

На рис. 6.8-6.9. приведены экспериментальные зависимости изменения степени полимеризации немодифицированного шелкового и модифицированного шелкового волокна в процессе термообработки (рис.4.8) при модификации с полимером (рис.6.9) [88, с.34].

Из хода кривых, приведенных рис. 4.8, следует, что при традиционной термообработке волокна в течение 5 мин при $t = 100^{\circ}\text{C}$, степень полимеризации волокон не изменяется и далее плавно снижается, вследствие протекания процесса термодеструкции фибриллярного полимера [88, с.34].

Изменение степени полимеризации белкового волокна под действием модификатора носит экстремальный характер. При модификации происходит рост степени полимеризации натурального шелка и поличетвертичной соли. Предположительно данный факт можно объяснить образованием новых химических связей в структуре белкового волокна (рис. 6.9) [88, с.34].

Удлинение макромолекулярной цепи волокон, то есть увеличение ее молекулярной массы и степени полимеризации, отражается на физико-механических свойствах тканей, поскольку влечет за собой и появление дополнительного числа межмолекулярных связей [88, с.34]. Упорядочение структуры белкового волокна и образование химических связей приводит к изменениям в надмолекулярной структуре волокна, за счет этого межмолекулярное взаимодействие усиливается, и, следовательно, повышается прочность тканей (рис. 6.10). Полученные величины разрывной нагрузки образцов коррелируют со значением степени полимеризации волокон [88, с.34].

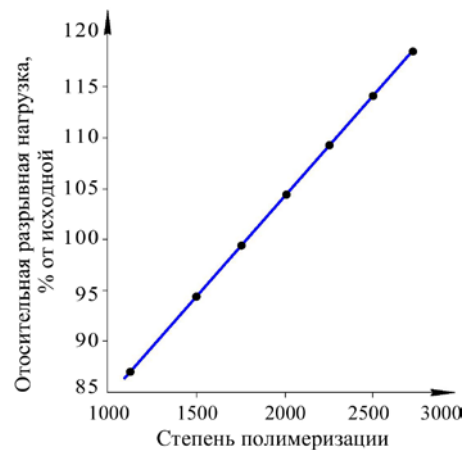


Рис. 6.10. Корреляционная зависимость разрывной нагрузки и степени полимеризации

Это рис. 6.10. доказывает, что процессы, увеличение степени полимеризации, происходящие в структуре волокна при модификации, являются одной из причин повышения прочностных характеристик волокон [88, с.34]

Устранение степени повреждений на отдельные участки белковых волокон должно способствовать снижению их общей пористости, в частности, сорбционных свойств, которое, такое снижение сорбции паров воды ярко проявляется при высокой упругости паров воды, где происходит конденсация молекул воды в крупных порах адсорбента, т.е. волокна. Такими крупными порами, естественно, являются поврежденные участки волокна, которые после нанесения раствора композиции частично устраняются. При этом значительно снижается значение общего объема пор, и средний радиус пор [158, с.32-34;145, с.463-465;102, с. 53-55; 147, с.129-133] волокон (табл. 6.6).

Для сравнения взаимодействия отдельных компонентов раствора на сорбционную способность и структуру белкового волокна были проведены

специальные опыты по обработке волокон глицерином, полимером и без их последующей экстракции водой (табл. 6.6) [158, с.32-34;88, с.34;153, с.200].

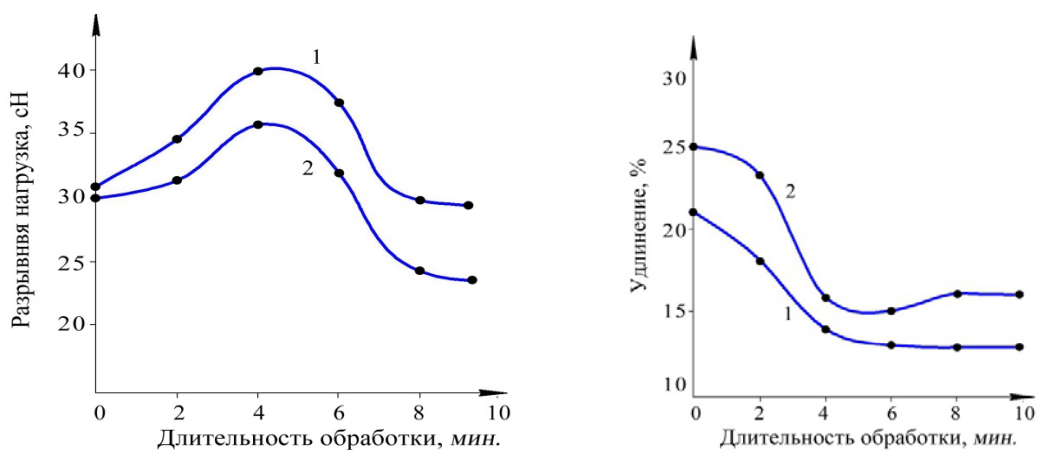
Таблица 6.6

Влияние состава раствора на структуру белковых волокон

Характеристика обработанных волокон	Теплота смачив. водой, кал/гр	Сорбция паров воды при влажности		Удельн. поверхность, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Средн. радиус пор, А
		65%	100%			
Исходное	5,6	12,9	32,9	218,3	0,329	30
5% глицерин	6,2	12,3	31,9	215,1	0,310	28
вода	5,8	12,9	32,1	216,5	0,319	27
1,5% полимер	6,3	12,0	32,0	210,8	0,310	39
вода	5,7	12,7	32,6	215,6	0,320	28
5,0% глицерин, 2,5% полимер	6,4	10,9	27,0	187,7	0,270	27
вода	5,8	11,1	27,8	191,6	0,275	27,5

Данные таблицы показывают, что обработка белковых волокон отдельными компонентами растворов до и после их экстракции практически не влияет на пористую структуру волокон [150, с.275-278;133, с. 34-36; 158, с.32-34;88, с.34]. В то же время нанесение на волокно раствора, содержащего полидемитаминоэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой (2,5%), глицерина (~ 5%) способствует необратимому уплотнению структуры, которая не исчезает и после экстракции водой. Следовательно, можно с большой вероятностью предположить, что нанесение растворов водорастворимых полимеров способствует уплотнению структуры макромолекул фиброина и ее вторичных образований в составе белкового волокна, особенно на поврежденных участках волокна [153, с.200;158, с.32-34].

В силу того, что обработка с полимером в значительной степени способствует улучшению физико-механических свойств белковых волокон, данные волокна изначально обладают очень хорошими прочностными показателями, за счет высокой степени полимеризации. Но, в процессе переработки в изделия, в них возникают внутренние напряжения, которые могут негативно сказаться на их устойчивости к различным видам механических нагрузок [52, с.78; 88, с.34].



1-исходное волокно, 2-после обработки
композицией на основе ПС ДМАЭМА МИУК

Рис. 6.11-а, б. Изменение технологических свойств волокон

Ход кривых (рис.4.11-а) свидетельствует о том, что исходная прочность обоих образцов имеет практически одинаковую величину. При увеличении длительности обработки прочностные характеристики образцов улучшаются, причем, для модифицированных волокон (кр-1) эта зависимость носит более ярко выраженный характер. Данный факт может быть связан с тем, что волокно имеет в своем составе большое количество амидных групп (-NH – CO-), способных образовывать водородные связи со смежными макромолекулами. В результате активации структуры волокна при модификации, разрываются существующие водородные связи и образуются новые, фиксирующие структуру фибриллярного полимера в ненапряженном состоянии. Таким образом, под действием полимер-модификатора в волокне происходит релаксация внутренних напряжений [52, с.78; 88, с.34].

Из рис.6.11-б, волокно изначально обладает меньшей гигроскопичностью, но, вследствие увеличения сегментальной подвижности макромолекул модифицированного волокна и снятия внутренних напряжений, его прочность также увеличивается [52, с.78; 88, с.34]. При этом микроструктура белкового волокна становится в более равновесной и менее напряженной, и более устойчивой (табл.6.7).

Таблица 6.7.

**Влияние состава водорастворимого полимера –
полидиметиламиноэтилметакрилата и его солей на физико-химические
и механические свойства белкового волокна.**

Вода	Концентрация полимерной соли, %	Смачиваемость, % от массы волокна	Теплота смачиваемости, кал/гр	Потопляемость, сек.	Средняя разрывная прочность, г.с.	Среднее разрывное удлинение, %	Коэффициент вариации, %	
							По прочности	По удлинению
Дистилл. вода		10	5,4	>24 час	5,6	25,0	33,7	28,0
Полидиметиламиноэтилметакрилат								
97,5	2,5	450	10,1	20	7,3	28,8	26,5	26,6
96,5	3,5	440	10,5	18	6,9	28,1	28,1	27,9
Полидиметиламиноэтилметакрилат с моноуксусной кислотой								
97,5	2,5	450	9,8	25	7,2	29,1	28,1	27,6
96,5	3,5	460	10,1	30	7,2	28,9	26,5	26,9

Испытания свойств тканей, проведенные по методикам действующих стандартов, показали, что большинство свойств исследуемых тканей находятся в заданных пределах (таблица 6.8)

Волокно модифицированного натурального шелка имеет довольно высокую разрывную прочность, что объясняется высокой степенью ориентации макромолекул фиброина вдоль оси волокна. Разрывная прочность коконной нити составляет в среднем 8-10 сН/волокно, элементарной нити - 3-4 сН/волокно. Относительная прочность коконной нити составляет 26-28 сН/текс [132; с.7;115, с.153-158; 116, с.138-140;122, с. 78-80].

Разрывное удлинение модифицированных шелковых волокон составляет 20-22 %, причем характерны высокое упругое и низкое пластическое удлинение. Важным отличием и преимуществом модифицированного натурального шелка является то, что он не электризуется. Он прочен при растяжении [52, с.78; 88, с.34].

Благодаря этому шелковые волокна, ткани и изделия из них не сминаются в процессе эксплуатации. Вместе с тем упругость волокна модифицированного натурального шелка становятся несколько раз лучше, например, чем исходного [52, с.78; 132, с.7;88, с.34;158, с.32-34].

Таблица 6.8

Показатели качества тканей новых структур из натурального шелка

Концентрация полимера, %	Вариант	Показатели										
		Относит. показатели		Разрывная нагрузка кН		Раздвигаемость		Жесткость		Стоимость кистиранно	Толщина, мм	Воздухопроницаемость, $\text{л}/\text{м}^2/\text{с}$
		о	у	о	у	о	у	о	у			
1-1,5	вариант	12,6	9,0	2,0	1,8	2020	455	2990	0,58	180		
	Относит. показатели	2,5	2,5	1,0	1,1	2,0	1,3	1,2	1,2	1,2		
1,5-2,0	вариант	9,0	7,5	2	2	1386	450	2370	0,42	160		
	Относит. показатели	1,8	2,1	1,0	1,0	1,4	1,4	0,9	0,8	1,1		
2,0	вариант	8,5	6,5	2,3	1,8	839	652	3770	0,45	180		
	Относит. показатели	1,7	1,8	0,9	1,1	0,8	1,6	1,5	0,9	1,2		
2,5	вариант	9,0	5,0	1,8	2,0	1197	702	959	0,44	210		
	Относит. показатели	1,8	1,4	1,11	1,0	1,1	1,8	0,4	0,9	1,4		
3,0	вариант	8,5	6,0	1,6	1,8	661	986	1808	0,46	200		
	Относит. показатели	1,7	1,7	1,3	1,1	0,7	2,5	0,7	0,9	1,3		
3,5-4	вариант	16,0	8,0	1,2	1,6	1800	900	3500	0,65	130		
	Относит. показатели	1,6	2,2	1,7	1,3	1,8	2,3	1,4	1,3	0,9		

ГЛАВА VII. ПРАКТИЧЕСКИЕ И ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИ МОДИФИКАЦИИ БЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН И ПРЯЖИ НА ИХ ОСНОВЕ

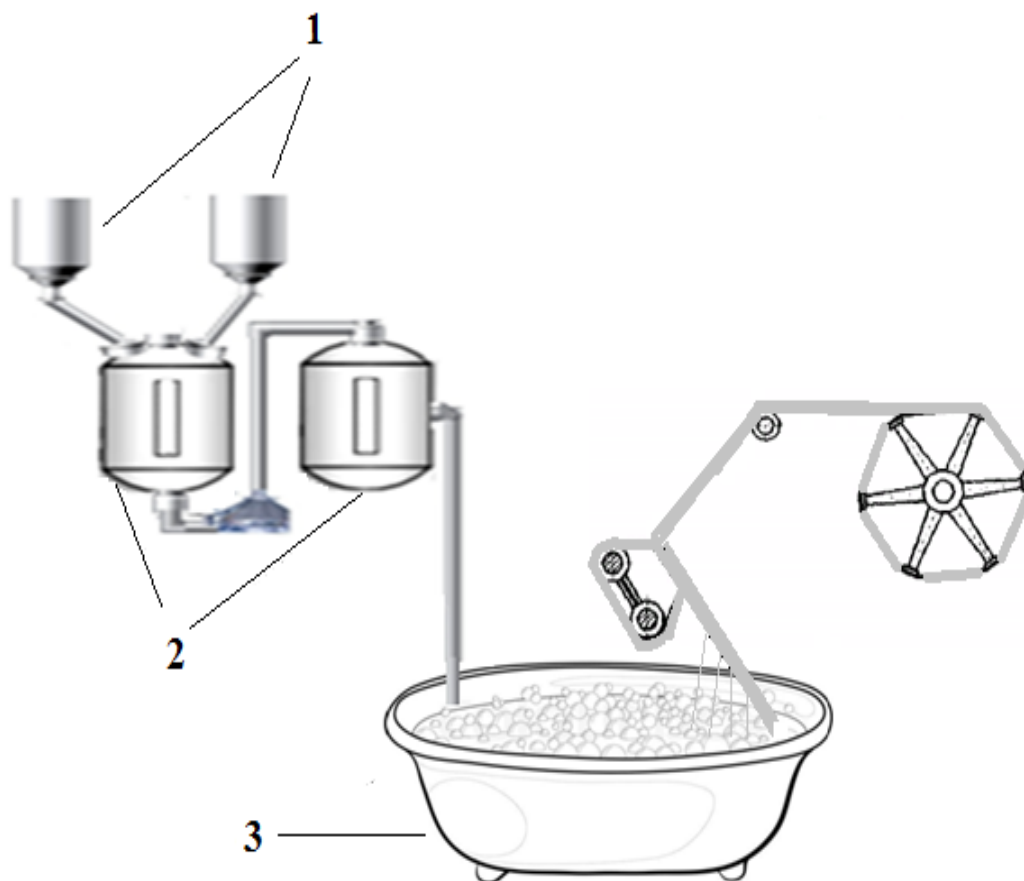
§-7.1. Создание малокомпонентных полимерных композиции для модификации шелковых волокон

Нами была сначала разработана технологическая схема для получения полимерной композиции полимерной композицией на основе β -метакрилоилэтил – N,N – диметилметиленкарбоксаммонийиодида в сочетании с глицерином. Далее разработаны эффективные технологии модификации шелковых волокон растворами полимерной композицией на основе β -метакрилоилэтил – N,N – диметилметиленкарбоксаммонийиодида. Результаты разработки апробированы в ООО «Нурли тонг -silk» [158, с.32-34].

На рис. 7.1 представлена схема получения композиций, содержащих в своем составе химически активные полимерные соли, предназначенные для обработки шелковых волокон полимерными композициями. Компоненты композиции: (полимерная соль, вода), поступают через мерники (1) в емкость, снабженную мешалкой (2) и перемешиваются в течение 30-80 минут, при комнатной температуре. Готовая полимерная композиция передаётся для обработки натуральных волокон.

Следует отметить, что созданная композиция и обработки его натуральных волокон, позволит значительно упростить процесс переработки натуральных волокон, при одновременном улучшении её физико-механических, структурных, технологических, эксплуатационных свойств и экологической обстановки.

Полученную однородную бесцветную массу, в виде жидкость применяют для облогораживания шелковых волокон.



1-мерники; 2-реактор; 3-ванна.

Рис. 7.1. Схема для получения полимерной композиций при модификации шелковых волокон

Следует отметить, что созданная композиция и обработки его натуральных волокон, позволит значительно упростить процесс переработки натуральных волокон, при одновременном улучшении её физико-механических, структурных, технологических, эксплуатационных свойств и экологической обстановки.

Безусловно, дальнейшее развитие методов модификации будет все шире использоваться при производстве волокон и текстиля в будущем, поскольку это технически, экономически и экологически полностью оправдано. Большинство выпускаемых в настоящее время текстильных волокон и нитей являются модифицированными волокнами [52.с.78].

§-7.2. Снижения обрывности натуральных белковых волокон и экономическая эффективность при использования полимерной композиции

Для производств, специализирующихся на создании материалоемких тканей из натурального шелка, совершенствование процессов в направлении возврата отходов производства в технологический цикл, является

актуальным и значимым как для удешевления продукции, повышения ее конкурентоспособности, расширения ассортиментного ряда, так и экологизации производства за счет минимизации отходов [155, с.16].

Большую часть дефектных коконов отбирают шелководы при съеме с коконников. Первичная обработка этих коконов проводится отдельно. При сортировке коконов в сортировочном цехе с коконов снимается вата-сдир, производится калибровка и отбираются дефектные коконы от 6 до 12 %. От 50 до 60 % дефектных коконов подвергаются размотке, а остальные отправляются на шелкопрядильные фабрики, для переработки в пряжу [155, с.16].

В настоящее время, всего 10-11 % отходов не перерабатываются промышленностью и попадают в не утилизируемые промышленные отходы. Однако, с переходом предприятий шелковой отрасли на рыночные отношения, увеличение объема производства изделий из натурального шелка, ввиду его высокой стоимости, как указывается в директивных документах правительства, будет происходить в основном за счет более эффективного использования коконного сырья и разработки безотходных технологий переработки коконов [95, с.36].

Результаты анализа современного состояния вопроса показали, что в настоящее время на шелкомотальных предприятиях Республики Узбекистан выход шелка-сырца не превышает по отрасли 32-35% при шелконосности оболочки коконов 50-53 %. В то же время для таджикских и японских шелководов этот показатель составляет 28-30 % и 44-46%, соответственно. Качество производимого шелка-сырца также низко и не соответствует мировому уровню [95, с.36].

Анализ литературы показал, что вопросу извлечения серицина из натурального шелка уделено достаточного внимания. Однако, в большинстве работ целью извлечения является простое удаление серицина из нитей шелкасырца, как отрицательно влияющего вещества на процесс крашения и отделки тканей, без учета изменения физико-механических свойств исходного материала [155, с.16].

И так, серицин своего рода шёлковый клей, содержание которого составляет около 20-25% от веса шёлкового волокна; при размотке коконов на шёлковых комбинатах значительная часть серицина растворяется в воде. Данное обстоятельство, связанное с технологией обработки шёлкового волокна, выдвигает вопрос о влиянии отмеченной обработки на структуру и механические свойства волокон, то есть каковы они для шёлка с серицином и без серицина [108, с.135].

Нами ставится и целенаправленно решается задача уменьшить извлечения серицина из шелкового волокна в условиях производства с целью сохранения физико-механических свойств исходного материала.

Экономическая эффективность от применения разработанной водорастворимой полимерной композиции для модификации свойств белковых волокон состоит в том, что существенно снижается расход компонентов и сокращается затрат на дорогостоящие импортные реагенты, а также увеличение процента выхода готовых натуральных волокон за счет устранения дефектов сырья.

Расчет экономической эффективности от внедрения результатов научно-исследовательской работы по теме: «Практические и экономические аспекты эффективности полимерной композиции при модификации белковых волокон» в лабораторных условиях ООО «Nurlı Tong Silk».

Изучены эксплуатационные свойства и качественные показатели модифицированных волокон (табл.7. 1).

Таблица 7.1

Влияние состава модификатора на качество шелковых волокон

Усадка, %		Капиллярность, час/мм	Жесткость ткани мкН/см ²	Воздухопроницаемость см ³ /сек.см ²	Комплексные показатели			
Основа	Уток				сред. ариф	сред. геом	сред. гарм.	
						К	G	H
не модифицированные								
8,7	11,2	40	1,05	100,8	1,66	1,52	1,43	
5,0	6,8	1120	1,01	106,0	1,27	1,12	1,04	
6,3	7,5	121	0,98	112,0	1,3	1,21	0,95	
модифицированные								
3,5	4,0	70	1,1	126,7	1,23	1,18	0,89	
3,7	4,5	112	1,09	115,6	1,18	1,09	1,02	
3,8	6,2	124	1,06	116,0	1,65	1,50	1,44	
Коэф. весомости								
0,21	0,19	0,16	0,14	0,12				

В случае облагораживания тканей из натурального шелка составом содержащего 2,5% модификатора, значения разрывной нагрузки повышается от 3,5 до 5 в зависимости от структуры ткани, усадка ткани снижается до 2 раза. В результате модификации капиллярность улучшается, жесткость ткани не повышается и креповый эффект сохраняется [52, с.78]. Надо отметить, после модифицирования разрывная нагрузка и капиллярность повышаются,

хотя степень повышения различна. Обрывность уменьшается максимум до 40 процентов:

Обрывность шелковых волокон до внедрения – 1.9%

Обрывность шелковых волокон после внедрения – 1.1%

Результаты опытных испытаний в производственных условиях показали снижения обрывности в прядении, увеличения выхода пряжи из мычки, а также повысилась производительность оборудования.

Удлинение ткани зависит от вида, свойств волокон, например, чем больше удлинение волокон, тем больше удлинение ткани. Модификация в целом приводят к уменьшению удлинения тканей по основе и увеличению удлинения по утку. При этом, удлинение шелка становятся эластическим-исчезающее после снятия нагрузки постепенно, в течение некоторого времени. Величина полного удлинения ткани и доля эластического удлинения зависят от волокнистого состава, строения и модификации волокон.

Таблица 7.2

**Показатели разрывных характеристик при растяжении
модифицированных шелковых волокон**

Материал	Поверхностная Плотность M_s , г/м ²	Число нитей основы на 10 см	Разрывная нагрузка P_p , Н	Удельная разрывная нагрузка $P_{уд}$, Н · м/г	Расчетная разрывная нагрузка $P_{расч}$, Н	Относительное разрывное удлинение ϵ_p , %
1	2	3	4	5	6	7
Шелковые ткани						
вариант	75	480x3	539	144	1,1	18
Относительные показатели	20	480	176	176	0,4	23

Известно, что, удлинение ткани оказывает влияние на все этапы швейного производства, а при модификации шелковых волокон с поличетвертичными аммониевыми солями наблюдаются отличия усадки тканей разной структуры [115, с.153-158; 116, с.138-140].

Расход модификатора составляет 2.5 % на объеме раствора. Соответственно расход промышленного модификатора 5 % на объеме раствора.

$$C_1 = 5 \cdot (3000 + 1900 + 1500) = 5 \cdot 6400 = 32000 \text{ сум}$$

$$C_2 = 2,5 \cdot (1134,5 + 7000) = 2,5 \cdot 8135 = 20335 \text{ сум}$$

Исходя из этого экономический эффект составил:

$$\mathcal{E}_{\text{ф}} = (C_1 - C_2) = (32000 \text{ сум} - 20335 \text{ сум}) = 11665 \text{ сум}$$

Выход пряжи:

до внедрения - 98,5 %;

после внедрения - 98,8 %

За один квартал вырабатывается 8000 кг шёлка сырца, исходя этого, кварталный экономический эффект:

$$\mathcal{E}_{\text{кв}} = (32000 \text{ сум} - 20335 \text{ сум}) \cdot 8000 = 11665 \text{ сум} \cdot 8000 = 93\,320\,000 \text{ сум.}$$

Годовой экономический эффект:

$$\mathcal{E}_{\text{г}} = 93\,320\,000 \text{ сум} \cdot 4 = 373\,280\,000 \text{ сум.}$$

Экономическая эффективность от применения в качестве модификатора шелковых волокон и нити на их основе разработанными четвертичными солями на основе диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой в выше приведенных расчетах и ниже в следующих таблицах.

Таблица 7.3

Расчет экономической эффективности от применения четвертичной соли на основе диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой в процессе модификации шелковых волокон

Наименование компонентов	Средняя фактическая цена, сум	До внедрения		После внедрения	
		Расход компонентов на %	Сумма в суммах	Расход компонентов на %	Сумма в суммах
ДЦУ	9000	0,06	3000	-	-
Белофор	38000	0.3	1900	-	-
Кальцированная сода	3000	0.5	1500	-	-
Вода	793	90,0	478	-	-
Четвертичная соль	56667	-	-	2,0	1134,5
Персульфат калия		-	-	0,02	7000
Итого					8135

Был разработан технологический регламент на основании результатов научно-практических исследований по облагораживанию белковых волокон водорастворимыми полимерами и ожидаемый экономический эффект составляет 373 млн. в годовую, при реализации в 2021 год ООО “Nurli Tong Silk”. Достоинствами данных методов являются простота их применения и внедрения, является экологически безвредным, т.е. при этом технологическое оборудование остается без существенных изменений [52, с.78].

§-7.3. Улучшения крашиваемости натуральных белковых волокон и экономическая эффективность при использовании полимерной композиции.

Также представлял интерес оценить перспективу использования полимер композиционных модификаторов, поскольку известно, что композиты могут обладать повышенной комплексообразующей способностью [160, с.21].

Роль первичных аминогрупп белковых волокон в реакциях с активными красителями преимущественна в крашении натурального волокна, содержащего блокированные аминокислоты, так как модифицированные волокна ковалентно фиксируют значительно меньше красителя, чем немодифицированные [160, с.21].

Известно, что скорость и полнота фиксации активных красителей зависят от следующих физико-химических явлений: диффузия красителя в глубь волокна (массоперенос); сорбции красителя на активных центрах волокна (физические и ионные связи); истинной химической реакции «краситель-волокно»; химической реакции красителя с водой (гидролиз красителя) [160, с.21].

Далее нами исследованы эффективные технологии крашения натуральных волокон при модификации растворами полимерных композиций на основе диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой. Ниже проведенные экспериментальные данные были исследованы в лабораторных условиях СПП ООО «Кармента Ян Текс». Для сравнения с опытными образцами исследуемых волокон натурального шелка, использовали нити натурального шелка 2, 33 текс, модифицированные в производственных условиях Маргиланского ООО «Нурли тонг-silk», для определения качественных показателей модифицированных волокон в процессе крашения [158, с.32-34;161, с.147-150].

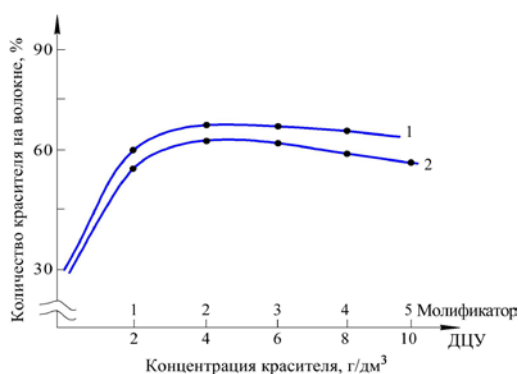
Для выбора оптимальных параметров крашения и закрепления изучали влияние концентрации красителя и модификатора как закрепителя, температуры и продолжительности закрепления на ковалентную фиксацию активных красителей. Предварительные систематические лабораторные исследования проводили с активным красителем и определяли количество красителя на волокне [160, с.21].

Крашение проводили при 40⁰С в продолжительности 10 минут, в водном растворе, содержащем: краситель-0,5 г/см³. Нагрев и крашение при 80-85⁰С – 30 минут. Закрепление окраски с модификатором проводили по следующему режиму: закрепитель- 3 г/см³; температура 90-95⁰С; время – 10 минут.

Для выбора оптимальных параметров крашения и закрепления изучали влияние концентрации закрепителя, температуры и продолжительности закрепления на ковалентную фиксацию активных красителей [161, с.147-150].

Максимальной фиксации красителя при использовании диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой достигают при значительно меньшей концентрации (рис.7.2), чем ДЦУ. Оптимальным количеством для ДЦУ можно считать 6,0-10,0 г/дм³, для модификатора - 2-3г.

С целью определения оптимального температурно-временного режима закрепления активного красителя на натуральном шелке изучали его влияние при концентрации модификатора 3 и 5 г/дм³ [161, с.147-150].

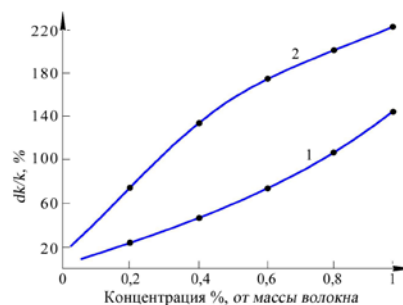


1- Влияние концентрации модификатора
2- Влияние концентрации ДЦУ

Рис. 7.2. Влияние концентрации модификатора (1) и ДЦУ (2) на степень фиксации активного синего 4 СШ на волокне

Из рис. 5.2 видно, что степень фиксации активного красителя возрастает с увеличением температуры до 90-95⁰С. Из рис. 7.2 видно, что обработка свыше 2,5 г модификатором не приводит к существенному увеличению фиксации красителя [160, с.21; 161, с.147-150; 6, с.241-242; 152, с.50-51].

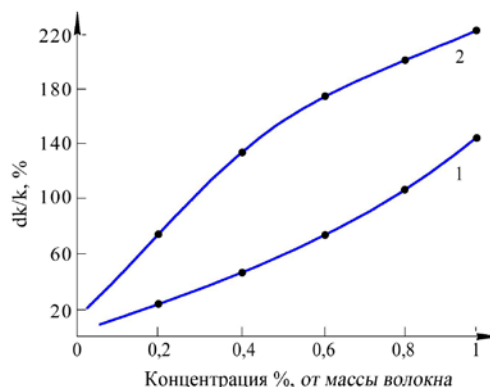
Влияние добавок модификаторов на крашиваемость ткани из натурального шелкового волокна показано на рисунках 7.3-7.4. Видно, что использование добавок композитов полимера при крашении прямым синим светопрочным эффективно во всех случаях [109, с.135; 142, с.68-73; 93, с.65-68] и повышает крашиваемость на 107–203%, особенно в случае обработки катионными поличетвертичными солями (рис.7.3, кривая 2).



- 1 –обработка исходной шелковой ткани с крашением при 60°C;
 2 –обработка с крашением модифицированной шелковой ткани при 60°C

Рис 7.3. Влияние модификатора на окрашиваемость шелковой ткани прямым синим светопрочным

Преимущество первичной обработки окрашиваемого волокна солями полимеров подтверждает предположение о роли модификаторов в качестве дополнительных центров сорбции, что создает эффективные условия повышения интенсивности окраски, получения более насыщенных цветов [109, с.135].



- 1 –обработка исходной шелковой ткани с крашением при 80°C;
 2 –обработка с крашением модифицированной шелковой ткани при 80°C;

Рис. 7.4. Влияние модификатора на окрашиваемость ткани из натурального шелкового волокна прямым оранжевым 2Ж светопрочным

Во всех случаях окрашиваемость увеличивается с повышением температуры крашения, и это можно объяснить увеличением энергии активации при диффузии красителя вглубь волокна. Снижение температуры крашения до 60°C, соответственно, снижает и интенсивность окраски незначительно (рис 7.3). Следует отметить, что предлагаемая технология позволяет снизить рекомендуемую температуру крашения 90°C до 80°C с получением высоких степеней окрашиваемости [160, с.21; 6, с.123-129;149, с.129-133; 109, с.135;152, с.48-49].

Объем красильного раствора при периодическом способе крашения рассчитывают в зависимости от массы окрашиваемого материала. Модуль ванны влияет на ровноту окраски и степень выбирания красителя волокном из раствора. При большом модуле ванны окраска получается более равномерной. Оптимальное значение модуля красильной ванны определяется типом оборудования и устанавливается экспериментально [160,с.21].

Таким образом, показана возможность получения прочных окрасок при использовании активных красителей и установлен режим закрепления: модификатор -2-3 г/см³ в течении 10 мин при температуре 90-95⁰С.

И так, можно заключить, что прививка к шелку-сырцу звеньев полидиметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой открывает большие возможности для улучшения окрашиваемости натурального шелка, уменьшения затрат большого интервала количеств красителей, применяемых в текстильных комбинатах.

Расход модификатора составляет 2.5 г на объеме раствора. Соответственно расход промышленного модификатора 6,0-10,0 г на объеме раствора.

$$C_1 = 6 \cdot (3000 + 1900) = 6 \cdot 4900 = 29400 \text{ сум}$$

$$C_2 = 2.5 \cdot (1134,5 + 7000) = 2.5 \cdot 8135 = 20335 \text{ сум}$$

Исходя из этого экономический эффект составил:

$$\text{Э}_{\text{эф}} = (C_1 - C_2) = (29400 \text{ сум} - 20335 \text{ сум}) = 9065 \text{ сум}$$

Закрепление красителя к волокну:

до внедрения - 78,8 %

после внедрения - 98,5 %

За один квартал вырабатывается 8000 кг шёлка сырца, исходя этого, кварталный экономический эффект:

$$\text{Э}_{\text{кв}} = (29400 \text{ сум} - 20335 \text{ сум}) \cdot 8000 = 9065 \text{ сум} \cdot 8000 = 72\,520\,000 \text{ сум.}$$

Годовой экономический эффект:

$$\text{Э}_{\text{г}} = 72\,520\,000 \text{ сум} \cdot 4 = 290\,080\,000 \text{ сум.}$$

Экономическая эффективность от применения модификатора в качестве закрепителя окрашиваемых шелковых волокон и нити в выше приведенных расчетах и ниже в следующих таблицах.

Таблица 7.4

Расчет экономической эффективности от применения четвертичной соли на основе диметиламиноэтилметакрилата с моноиодоуксусной кислотой в процессе крашения шелковых волокон

Наименование компонентов	Средняя фактическая цена, сум	Расход компонентов на %	Сумма в суммах	Расход компонентов на %	Сумма в суммах
До внедрения					
ДЦУ Краситель	9000	0,60 78%	3000	-	-
Итого			4900		
После внедрения					
Модификатор Краситель	56667	-		0,25 98%	1134,5
Итого					8135

Был разработан технологический регламент на основании результатов научно-практических исследований по крашению белковых волокон модифицированными водорастворимыми полимерами и ожидаемый экономический эффект составляет 290 млн. в годовую, при реализации в 2021 год СП ООО “Карманта Ян Текс”. Достоинствами данных методов являются простота их применения и внедрения, является экологически безвредным, т.е. при этом технологическое оборудование остается без существенных изменений [52, с.78].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из литературных данных можно сделать ряд важных выводов: что ни один из предлагаемых методов модификации поверхности волокна не был реализован до конца и не нашел своего широкого практического применения, которой все исследования направлены на решение сохранения качества и сокращения потерь волокон путем теоретического обоснования; в связи с вышеизложенным представляло интерес исследование влияния ряда водорастворимых композиций на основе поличетвертичной соли β -метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленкарбоксияммоний иодида на структурные и физико-механические свойства белкового волокна, а также изучить влияние композиции на процесс прядения и качества выпускаемой пряжи.

Проведены испытания образца шёлковой ткани и из проведённых испытаний выяснилось, что исследуемый образец шёлковой ткани соответствует ГОСТ 28253-89 «Ткани шелковые и полупелюшковые плательные и плательно-костюмные. Общие технические условия» по разрывной нагрузке и стойкости к истиранию.

Таким образом, исследования растворов отдельных компонентов на активность по отношению к белковым волокнам и влияния их на механические свойства волокна показали:

- обработка волокна водными растворами полимеров и их солей способствует увеличению разрывной прочности при равномерного распределения макромолекул полимера и их солей обработка натурального белкового волокна шелка растворами полимера диметиламиноэтил-метакрилата с моноиодоуксусной кислотой позволяет улучшить их структурные свойства.

- при этом наиболее эффективными являются водные растворы ПДМАЭМА·МИУК, которое дало возможность облагораживания с последующим увеличением прочности волокон на разрыв и наиболее высокие значения показателей механических свойств.

- улучшение прочностных характеристик белкосодержащих волокон можно объяснить изменениями, протекающими в надмолекулярной структуре волокна. С увеличением подвижности сегментов полимерной цепи происходит разрушение существующих между макромолекулами водородных связей и образование новых в более энергетически выгодном состоянии. В результате происходит перераспределение нагрузки между отдельными структурными элементами. Упрочнение волокна возможно и за счет изменения его молекулярной структуры, за счет образования некоторого

количества прочных ковалентных связей между соседними макромолекулами с помощью функциональных групп.

- при модификации происходит рост степени полимеризации натурального шелка и поличетвертичной соли. Предположительно данный факт можно объяснить образованием новых химических связей в структуре белкового волокна. Результаты опытных испытаний в производственных условиях показали снижения обрывности в прядении, увеличения выхода пряжи из мычки, а также повысилась производительность оборудования.

Подтверждено также, что прививка к волокну звеньев поличетвертичной соли открывает большие возможности для улучшения крашivosti натурального белкового волокна, также разработан режим крашения и закрепления основ для тканей из натурального шелкового волокна.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

N,N-диметиламиноэтилметакрилат	ДМАЭМА
Моноиодуксусная кислота	МИУК
Поверхностно-активные вещества	ПАВ
Низкомолекулярное катионное поверхностно-активное вещество	НМ КПАВ
Высокомолекулярное катионное поверхностно-активное вещество	ВМ КПАВ
Катионное поверхностно-активное вещество	КПАВ
Мономерная соль	МС
Полимерная соль	ПС
Полимерная соль N,N-диметиламиноэтилметакрилата с моноиодуксусной кислотой	ПС ДМАЭМА·МИУК
Поли N,N-диметиламиноэтилметакрилат	П ДМАЭМА
Инфракрасная спектроскопия	ИК
Дилатометрический метод	ДМ
Персульфат натрия	ПН
Молекулярная масса	ММ
Водорастворимая полимерная композиция	ВПК
Многоатомный спирт	МС
Текстильные материалы	ТМ
Прививка	ПВ
Окислительно-восстановительная система	ОВС
Модификация	МД
Совместная полимеризация	СП
Натуральный шелк	НШ
Мономерная четвертичная аммониевая соль	МЧАС
β -метакрилоилэтил-N,N-диметилметиленакарбоксаммоний иодид	МЭМКАИ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 «О Стратегии действий по пяти приоритетным направлениям развития Республики Узбекистан в 2017-2021 годах».

2. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: В 3 т. -М., -Т.1. -2000. -432с.

3. Вшивков С.А., Тюкова И.С. Технология получения композиционных полимерных наноматериалов / Учебно-методический комплекс дисциплины. Часть 1. - Екатеринбург, УрГУ им. А. М. Горького, 2011.132 с.

4. Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. МГТУ им.А.Н.Косыгина “Международная программа образования”. –Москва. 2000. -93 с.

5. Ш.В.Пичхадзе, С.М.Сошина Крашение и печатание тканей из натурального шелка. ЦНИТЭИ Легпромбытиздат. -Москва. 1972. -136 с.

6. Кричевский.Г.Е. Толковый словарь терминов: текстиль и химия: Учебное пособие для вузов// Москва, 2005. -316 с.

7. Отделка хлопчатобумажных тканей: В 24. 4.1: Технология и ассортимент хлопчатобумажных тканей: Справочник / Под ред. Мельникова Б.Н. М.: Легпромбытиздат, 1991. - 432 с.

8. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д. Современные способы заключительной отделки тканей из целлюлозных волокон. - М.: Легкая индустрия. 1975 -207с.

9. Мельников Б.Н. и др. Физико-химические основы процессов отделочного производства / Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Кириллова М.Н. -М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. - 280с.

10.Патент. 2307207 Россия. Васильева В. Д., Дербишер В. Е. и др. Способ обработки текстильных материалов: МПК О Об М 1Б/568 (2006.01). Гос. образ, учрежд. высш. проф. образ. Волгогр. ГТУ, № 3006113416/04; Заявл.26.05.2006; Опубл. 27.09.2007.

11. Hellwich Hartmut, Mohring Uwe. Получение стойких к усадке узких хлопчатобумажных тканей.//Вап-гтвFlechting.-Germany. 2005. 42. -№1.-Р. 4-6,

12. Rashidi A.,Mirjalili M.Влияние плазменной обработки на поверхностные свойства тканей. // Indian J.Fibre and Text.Res.2004. 29.-№ 1.- Р. 74-78.

13. Гнидец В.П. и др. Исследование применения жидких отделочных препаратов на основе мочевиноформальдегидных смол для малоусадочной отделки хлопчатобумажных тканей. // Легкая промышленность 1997. - №12. - С.56-59.

14. Быкова Л.Н. и др. Определение содержания хлорида аммония в ваннах для несминаемой отделки тканей. // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности, 2000.- №1. -С.62-66

15. Патент Великобритании. №2217741. Обработка шелковых тканей. Дата публикации 89.11.2001. По РЖ «ИСМ», вып.70, М, 1990, №9, с.17

16. Sharma P. and Gahlot M. Application of wrinkle resistant finish on silk fabric audits durability // Asian Textile Journal 2002. 11.-№.12.-Р. 68-70 .

17. Прогресс текстильной химии / Под ред. д-ра техн. наук. проф. Б.Н. Мельникова. - М.: Легпромбытиздат, 1988. - 239 с.

18. Less Robert. Современные препараты для заключительной отделки. // РЖ «Химия». 1993.- №5.- с.62.

19. Ibrahim N.A., El-Zairy., Morsy R.H. and Sadek M.A.M Effect of eco-friendly finishing of silk fabric on its printing properties. // Colourage .2002. 49.-№7.-Р.19-28.

20. Gulrajani M.L., Arora Sangeeta, Aggarwal Shalini. Degummase treatment of spun silk fabric. // Indian J. Fibre and Text.Res. 1997.-V.22 -№2.-Р.119-122.

21. Козлова О.В., Ярынина Т.В, Смирнова О.К. Применение низкофор-мальдегидных отделочных препаратов в заключительной отделке вискозных штапельных тканей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. -1994. - № 6. - С. 45-47.

22. Способ химической модификации изделий из шелкового волокна. // По РЖ «ИСМ»1990. - Выпс.78. МКИД 06. - № 6 . -С.33 .

23. Г.Е.Кричевский. Активные красители. Издательство «Легкая индустрия». –Москва. 1968. -236 с.

24. Маринцева Л.М., Пискунова Т.И., Афонькина Л.Я Использование препарата ДИМОС для высококачественной заключительной отделки хлопчатобумажных тканей // Сб. науч. трудов ИвНИТИ. - М.: ЦНИИ-ТЭИлегпром, 1985. - С. 101-103

25. Cai Zaisheng, Ziang Guochuan, Yang Shaojun. Химическая обработка шелковых тканей. // Colorat. Technol. 2001.117. -№3. -Р.161-165.

26. Патент Франции № 26649 732. Моющая шелковая ткань и способ ее получения. // По РЖ «ИСМ» 1991. - Выпс.55. МКИД 06. - №11-12. -С.23

27. Cationic finishing agents for improving the dyeability of fabrics containing amides (Italian) (Agenti di finissaggio cat-ioniciper il miglioramento della tingibilita di tessuti contenenti ammidi) Tmctoria 2002. 99. -№ 9. -P.28-33.

28. Клейн Г.А. Исследование радиационных эффектов в натуральном шелке // Шелк. –Ташкент. 1963. -№3. – С.19-24.

29. Сажин Б.И. Электропроводность полимеров. –Москва. Легпромбытиздат. Химия, 1965. -160 с.

30. Гуль В.Б. Электропроводящие полимерные композиции. -Москва. Химия, 1984. -240 с.

31. Тугов И.И. Физика и химия полимеров. -Москва. Химия, 1989. -432 с.

32. Силиныш А. Органические полупроводники.- Москва. Знание, 1980. -64 с.

33. Бах Н.А. Электропроводность и парамагнетизм полимерных проводников. -М.: Наука, 1971.- 134 С.

34. Сажин Б.И. Электрические свойства полимеров. -Л.: Химия, 1986. - 226 с.

35. Аловиддинов А. Исследование структуры и электрических свойств волокон из натурального шёлка при внешних воздействиях // Материалы международной конференции «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», посвящённой 50-летию кафедры оптики и спектроскопии.- Душанбе : ТНУ, 2011.- С.153-158.

36. Патент Японии №62257644. Способ изготовления безусадочной шелковой ткани. // По РЖ «ИСМ». 1997.- вып 55. - №3. -С.71.

37. Патент Японии. №1-22392. Способ обработки для предотвращения усадки шелковых тканей.// По РЖ «ИСМ».1990. - вып.5. - №2. - С.35

38. Патент Японии. №3-113071. Способ усадки натурального шелка в растворе соли. // По РЖ «ИСМ».1992. - вып.55. - №5. -С.54

39. Cai Zaisheng, Jiang Guochuan, Qiu Yiping Chemical modification of bomboyx mori silk with exprohite EPSIB. Химическая Модификация шелка Bombyx Mori полифункциональными Si-содержащими сшивающими агентами. //J.Appl.Polym.Sci. 2004. 91.- №6.- с. 3579-3580.

40. Cao Y. Biodegradation of silk biomaterials / Y. Cao, B. Wang // *Int J Mol Sci.* –2009. - v. 10(4). - p. 1514-1524.

41. Preda R. C. Bioengineered Silk Proteins to Control Cell and Tissue Functions, *Protein Nanotechnology: Protocols, Instrumentation, and Applications* / R.C.Preda, G. Leisk, F. Omenetto, D. L. Kaplan // *Methods Mol Biol.* - 2013. - v. 996.- p. 19-41

42. Yang Z. In vitro and in vivo characterization of silk fibroin/gelatin composite scaffolds for liver tissue engineering / Z. Yang, L. Xu, F. Yin, Q. Shi, Y. Han, L. Zhang, H. Jin, Y. Nie, Y. Wang, X. Hao, D. Fan, X. Zhou // *J Dig Dis.* - 2012. v. 13(3). - p. 168–178

43. Агапов И. И. Биодegradуемые матрицы из регенерированного шелка *Bombyx mori* / И. И. Агапов, М. М. Мойсенович, Т. В. Васильева, О. Л. Пустовалова, А. С. Коньков, А. Ю. Архипова, О. С. Соколова, В. Г. Богуш, В. И. Севастьянов, В. Г. Дебабов, М. П. Кирпичников / *Доклады академии наук.* - 2010. - Т. 433. - № 5. - с. 699-702.

44. Kasoju N. Silk fibroin based biomimetic artificial extracellular matrix for hepatic tissue engineering applications / N. Kasoju, U. Bora // *Biomed Mater.* - 2012.- v.7(4). - p. 1-12.

45. Kim H. H. Surface-modified silk hydrogel containing hydroxyapatite nanoparticle with hyaluronic acid–dopamine conjugate / H. H. Kim, J. B. Park, M. J.Kang, Y. H. Park // *Int J Biol Macromol.* - 2014. - v. 70. - p. 516-522.

46. Kuboyama N. Silk fibroin-based scaffolds for bone regeneration / N. Kuboyama, H. Kiba, K. Arai, R. Uchida, Y. Tanimoto, U. K. Bhawal, Y. Abiko, S. Miyamoto, D. Knight, T. Asakura, N. Nishiyama // *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* - 2013. - v. 101(2). - p. 295-302.

47. Kundu B. Silk fibroin biomaterials for tissue regenerations / B. Kundu, R. Rajkhowa, C. S. Kundu, X. Wang // *Adv Drug Deliv Rev.* - 2013. - v. 65. - p. 457-470.

48. Luangbudnark W. Properties and Biocompatibility of Chitosan and Silk Fibroin Blend Films for Application in Skin Tissue Engineering / W. Luangbudnark, J. Viyoch, W. Laupattarakasem, P. Surakunprapha, P. Laupattarakasem // *The Sci World J.* - 2012. - v. 2012. - p. 1-10

49. Vasconcelos A. Novel silk fibroin/elastin wound dressings / A. Vasconcelos, A. C. Gomes, A. Cavaco-Paulo // *Acta Biomater.* - 2012. - v. 8(8). - p. 3049–3060.

50. Товароведение и экспертиза текстильных товаров / В.В. Садовский, Н.М. Несмелов: под общей ред. проф. В.В. Садовского – Минск, БГЭУ, 2012. - 526 с.

51. Берлин, А. А и др. Принципы создания полимерных композиционных материалов. – Москва, Химия. 1990, - 240 с.

52. Ахмедов.С. Исследования механизма модификации натурального шелка в процессе заключительной отделки / Ташкент, ТИТЛП., 2010, 78 с.

53. Перепелкин, К.Е. Физико-химические особенности формирования природных фиброиновых нитей. возможности применения принципов биомиметики в перспективных технологиях получения химических волокон / К.Е. Перепелкин // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. -2007. – Т.50 (11). - С. 3-12.

54. Берлин, А. А. Современные полимерные композиционные материалы / А.А. Берлин // Соросовский образовательный журнал. - 1995. - № 1. - С. 57-65.

55. Текстильные биохимические технологии - сегодня и завтра: сб. тез. докл. III Конгресса химиков- текстильщиков и колористов. - М., 2000. - С. 65.

56. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов : учебное пособие /В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин, В.П. Таров, Д.О. Завражин.–Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. - 180 с.

57. Чешкова А.В. Ферментативная модификация природных волокнообразующих полимеров на различных стадиях подготовки текстильных материалов: Дис.... д-ра техн. наук: 05.19.02 - Иваново, 2006. - 338 с.

58. Обработка текстильных материалов плазмой // Viviani Fabio, Riv. techol. Tess. - 2003. - № 3. - С. 110-116.

59. Алыменкова Н.Д., Бузов Б. А. Материаловедение в производстве изделий легкой промышленности (швейное производство) : учеб. для студентов высш. учеб. заведений / Б. А. Бузов. – Москва : Академия, 2010. – 448 с.

60. Мальцева, Е. П. Материаловедение текстильных и кожевенно – меховых материалов / Е. П. Мальцева. – Москва : Легкопромбытиздат, 1989. – 240 с.

61. Бузов Б. А. Материаловедение в швейном производстве изделий легкой промышленности (швейное производство) : учеб. для студентов высш. учеб. заведений / Алыменкова Н.Д., Б. А. Бузов. – Москва : Академия, 2008. – 448 с.

62. Ишматов А.Б., Рудовский П.Н. Подготовка основных нитей из натурального шелка к ткачеству // Вестник КГТУ.–Кострома. –2012.–№2,– С.20-23.

63.Алиева Н. З. Физика материалов легкой промышленности : учеб. пособие / Н. З. Алиева. – Ростов - на-Дону : Феникс. – 2007. – 221 с.

64.Кукин Г. Н. Текстильное материаловедение (волокна и нити) : учеб. для высшего учебного заведения / Г. Н. Кукин, А. Н. Соловьев, А. И. Кобляков. – Москва : Легпромбытиздат, 1989. – 352 с.

65.Одинцова О. И. Основы текстильного материаловедения : текст лекций / О. И. Одинцова, М. Н. Кротова, С. В. Смирнова ; Иван. гос. хим. - технол. ун-т.– Иваново, 2009. – 64 с.

66.Давлатов Р.М. Синтез полимерной соли диметил-аллил-β-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида и её взаимодействие с кератином натуральной шерсти // Международ. Научн.-практич. Конферен. «Современное общество, образование и наука» Россия, Тамбов 2014. -С. 46

67.Давлатов Р.М., Исмаилов Р.И. Исследование полимеризации N,N-диметил-аллил-β-метакрилоилоксиэтиламмоний бромида и её взаимодействие с кератином натуральной шерсти // Химия и хим. технология, №1, 2015, с. 30-35.

68.Вайсбергер А., Проскауэр Э., Рудик Дж., Тупс э. Органические растворители. -М.: изд. Иностранная литература. 1958. –С. 347.

69.Давлатов Р.М. Разработка оптимального состава растворов полимерной композиции для облагораживания белковых волокон и исследование её физико-химических свойств // Композиционные материалы. –Ташкент. -№1, 2014, с. 33-36.

70.Налимов В.В., Чернова Р.А. Статистические методы планирования экспериментов.- М.: Наука. 1962. С.340.

71.Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. - М.: Высшая школа. -1978. -С. 319.

72.Исмаилов Р.И., Давлатов Р.М., Аскарлов М.А. Изучение влияния водорастворимой композиции на основе поличетвертичной соли N,N-диметиламиноэтилметакрилата // Узб. хим. журнал. 2001, № 4, с. 44-46.

73.R.M.Davlatov, R.I.Ismailov. Synthesis of natural silk with β -methacrylicethyl-N,N- dimethylmethylencarboxylammoniumiodine in the presence of catalys oxidized/reduced systems// 2016 International Conference on Advanced Materials Science and Environmental Engeeneering, June 26-27, 2016, Chang Mai, Thailand. -P. 510-511.

74.Davlatov R.M., Ismailov R.I. Chemical modification of natural silk under redox of oxidized – reduced initiated system.// East European Scientific Journal (Warsaw, Poland), 2015. -№ 4 (4). - vol. 1, -P. 122-126.

75.Исмаилов Р.И, Давлатов Р.М.и др. Органические вещества-ингредиенты композиции // Труды межд. конф. «Состояние и перспективы развития органической химии в Республике Казахстан», Алматы-Шымкент 2002, с. 158-162.

76. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013 – 118 с.

77. Алимйрзаев Н. Я. Возникновение и развитие шелководства на Ставрополье (конец ХУШ - ХХ вв.) / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата исторических наук. – Ставрополь, - 2011.,29 с.

78. Р.М.Давлатов, Р.И.Исмаилов., Крашение натурального шелка водорастворимой полимерной композицией на основе четвертичных аммониевых солей // Республика илмий-амалий анжумани „Табиий бирикмалар асосидаги ресурс тежамкор усуллар” (хорижий мутахассислар иштирокида).- Гулистон , 2016 йил, 13-14 май, 283-285 бет.

79.Ишматов А.Б., Кадирова Б.Л. Оптимизация процессов получения и переработки нитей из натурального шелка // Сборник статей междунар.научн.- техн. конф. –Наманган.–1996. –С.43-46.

80.Ишматов А.Б., Юнусов М.Ю. Новая технология переработки шелковых отходов // Сборник статей междунар. научн.- техн. конф. – Малайзия.–1996. –С.27-30.

81. Ишматов А.Б. Влияние количества остаточного серицина на качество шелка-сырца // Изв. ВУЗов. Технология текстильной промышленности. – 2012. – № 3. – С.31-34.

82.Ишматов А.Б. Оптимизация рецепта шлихты // Сборник материалов научн.- техн. конф. –Маргилан.–1990. –С.92-96.

83.Davlatov R.M., Ismailov R.I. Chemical modification of natural silk under redox of oxidized – reduced initiated system.// East European Scientific Journal (Warsaw, Poland), 2015. -№ 4 (4). - vol. 1, -P. 122-126

84. Сафонова Л.А. Разработка и исследование 2D и 3D биodeградируемых скаффолдов на основе фиброина шелка для регенеративной медицины / Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Москва., - 2019., 25 с.

85.Давлатов .Р.М.,Исмаилов Р.И. Модификация белковых волокон // Монография, Издательство «Навруз» – Ташкент, 2016., 160 с.

86. Сафонова Л.А. Разработка и исследование 2D и 3D биodeградируемых скаффолдов на основе фиброина шелка для регенеративной медицины / диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Москва., - 2019., 125 с.

87. Материаловедение: конспект лекций для студентов 2 курса бакалавриата направления 221700 «Стандартизация и метрология» очной и заочной форм обучения / составитель С.Н. Байбара. – Шахты : ФГБОУ ВПО «ЮРГУЭС», 2012. – 78 с.

88. Циркина О. Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование повышения эффективности технологий отделки текстиля с использованием поля токов высокой частоты / Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. Иваново. —2015, 34 с.

89.Базовый лабораторный практикум по химической технологии волокнистых материалов. МГТУ им. А.Н.Косыгина “Международная программа образования”. –Москва, 2000. -157 с

90. Шубина Е. В. Использование энергии электромагнитных колебаний высокой частоты при придании текстильным материалам эффекта малосминаемости. /Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Иваново, 2003. -20 с.

91. Ихтиярова Г. А. Создание высокоэффективных смешанных загусток и разработка технологии печатания хлопчатобумажных тканей на их основе // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук. Ташкент, 2012, 40 с.

92. Белая В.В., Балашова Т.Д. «Крашение натурального шелка активными бромакриламидными ланазолевыми красителями»/ Курсовая работа, Москва, 2003 г., 34 с.

93. Абдурахмонова Ш.Г., Рахимова З.М., Мажидова Ш.Г., Абдукодирова Н.М., Ганиев А.В., Исмаилов И.И. Универсальные красящие композиции для крашения текстильных материалов на основе натуральных и химических волокон // Композиционные материалы. Ташкент, 2005. -№4, -с.65-68.

94. Бондалетова Л.И., Бондалетов В.Г. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – 118 с.

95. Ишматов А.Б. Совершенствование технологии получения и подготовки нитей натурального шелка к ткачеству // Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук. – Кострома.– 2012. –36 с.

96. Улесова А. В. Разработка способов колорирования тканей из белковых волокон, обработанных низкотемпературной плазмой // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, -2009,16 с.

97. Гарцева Л.А. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: учеб. пособие– Иваново: ИГТА, 2011.–136 с.

98. Киселев В.И., Рябинин С.Е.Современные методы оценки свойств волокон и волокнистых материалов // Химические волокна.-Москва, 2005, №5, С.33-37.

99. Попова Л. И. Товароведение и экспертиза в таможенном деле : учеб. пособие для вузов / Л. И. Попова. — 4-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2019. — 205 с.

100. Шеромова И.А. Текстильные материалы: получение, строение, свойства: Учеб. пос. – Владивосток: Изд-во ВГУЭС, 2006. – 220 с.

101. Теркалова Л. О. Исследование и разработка технологического процесса малосминаемой отделки, обеспечивающей повышенную адгезионную прочность клеевых соединений //автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Санкт-Петербург, - 2006. - 22 с.

102.Ковалерова Л.Б. Равномерность распределения ТВВ на поверхности нитей или волокон.// Хим. волокна. – 1968. -№ 1. – С. 53-55.

103. Васильев Н. К. Конструктивно-технологические решения для водоупорных элементов гидротехнических сооружений мерзлого типа с использованием льдогрунтовых композитов.

104. Полимерные составы в обработке текстильных материалов./ https://zinref.ru/000_uchebniki/04400proizvodstvo/000_lekcii_proizvodstvo_02/244.htm /- 12 с.,[электронный ресурс].

105. Хлопок. Строение, химический состав и свойства. /<https://cyberpedia.su/2xadb.html>./-42 с.,[электронный ресурс].

106. Жерносек С.В. Формирование свойств композиционных текстильных материалов в условиях инфракрасного и сверхвысокочастотного излучения./ Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук .- Витебск, 2016.,-с.25.

107.Зилин А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. -М.: Химия,1974,414 с.

108. Аловиддинов А Дж. Исследование структуры механических и электрофизических свойств природных волокон, модифицированных наноразмерными частицами/ диссертация ... кандидата физико-математических наук. - Душанбе, 2015.- 135 с.

109. Третьякова А. Е. Разработка научных основ и экологичной технологии колорирования текстильных материалов из природных волокон./ Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. - Москва, -2017. 135 с.

110. Виноградова Н. А. Разработка методов оценки качества тканей медицинского назначения, предназначенных для сотрудников поликлиник // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва., – 2019., -230 с.

111.Беллами П. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. : иностранная литература , 1963.-С.23.

112.Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопии в органической химии. –М.: Химия , 1985.-230 с.

113. Конструирование одежды. Конструирование и технология изготовления детской одежды: учебное пособие для вузов / Е.М. Гнеушева, Т.В. Кваскова, М.В. Родичева, А.В. Абрамов. – Орел: ОрелГТУ, 2010. – 256 с.

114.Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение // -СПб.: Профессия, 2004. -240 с.

115. Аловиддинов А. Исследование структуры и электрических свойств волокон из натурального шёлка при внешних воздействиях // Мат. Межд. конф. «Современные вопросы молекулярной спектроскопии конденсированных сред», посвящённой 50-летию кафедры оптики и спектроскопии.- Душанбе: ТНУ, 2011.- С.153-158.

116. Аловиддинов, А. Исследование электрических свойств модифицированных волокон из натурального шёлка // Вестник Таджикского национального университета, 2015.-№ 1/2(160).- С.138-140.

117. Шеркулова Н.Р и др. Улучшения характеристических свойств на натуральном шелке в процессе переработки с использованием модификатора// Universium: технические науки,- Москва, 2021, 10(91), с.74-77

118. Одинцова О.И. Основы текстильного материаловедения: текст лекций./ О.И.Одинцова, М.Н. Кротова, С.В.Смирнова. Ивановский гос. гех. университет.- Иваново, 2009.- 64 с.

119. Салимджанов С. Совершенствование технологии повышения продуктивности тутового шелкопряда и переработка коконов в условиях северного Таджикистана / автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук. -Таджикистан, Душанбе., - 2011., 23 с.

120. Ишматов А.Б., Смирнова С.Г. О количестве серицина в шелке-сырце // Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (Прогресс–2012): сборник материалов научн. техн. конф. Ч.1. ИГТА, –Иваново. 2012. –С.9.

121. Сафонова Л.А. и др. Биологические свойства пленок из фиброина шелка./ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, СТМ]2015—том7, №3. Л.А. Сафонова, М.М. Боброва, О.И. Агапова, М.С. Котлярова, А.Ю. Архипова, М.М. Мойсенович, И.И. Агапов. с.9-13. <https://cyberleninka.ru/article/n/biologicheskie-svoystva-plenok-iz-regenerirovannogo-fibroina-shelka>.

122. Funder A., Virnich A. Messung cler Feuchtigkeit fur die Berechnung des Handelsgewichtes sawie fur andere Funktionen der textilen Priiftechick und Qualitats kontrolle // Melliand Textilber, 1997, №7, P. 78-80,

123. Якутина Н. В. Исследование свойств модифицированных льняных тканей, обеспечивающих улучшение гигиенических и экологических показателей /Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук . – Москва., – 2015 г., 177 с.

124. Производство текстильных изделий (промывка, отбеливание, мерсеризация, крашение текстильных волокон, отбеливание, крашение текстильной продукции). - Москва. Бюро НДТ., 2017., 376 с.

125. Давлатов Р.М., Шеркулова.Н., Давлатов О.М., Хасанов Д. Нейтральное состояние текстильных волокон при рекомбинации// Университет ахборотномаси. ГулДУ, 2019,2,-С .69-73

126. Давлатов Р.М., Шеркулова.Н Характеризуешие влияние способа модификации на физико-механические свойства шерсти // Межд. Узбекско-Белорус. Научно-техн. Конф. Композиционные и металло полимерные материалк для различных отраслей. Ташкент-2020,21-22-май, -С.457-459

127. Юлдашева М. Т. и др. Влияние смеси различных отходов шелка на неровноту и физико-механические свойства пряжи/ «Молодой учёный»: технические науки, № 1 (105). Январь, 2016 г. С.238-242

128. Dönmez Kretzschmar S., Özgüney A.T., Özçelik G., Özerdem A. The Comparison of cotton knitted fabric properties made of compact and conventional ring yarns before and after the dyeing process. Textile Research Journal. vol. 77, no. 4, 2007, pp. 233-241.

129. Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Доклады Международной конференции «Композит-2019». Энгельс, 21-23 мая 2019 года. – ГАУ ДПО «СОИРО», 2019 – 332 с.

130. Складников В.П., Шурупова Г.П. Изучение выносливости к многократному растяжению тканей различных переплетений из некоторых видов химических волокон. В сб.: Проблемы ассортимента и повышения качества промышленных товаров, М., 1972.-С. 24-31.

131. Мереди Р. Физические исследование текстильных материалов // М.: Легкпром, 1963, С.363.

132. Несмелов Н.М., Сонгин М.А. Натуральный шелк: производство, свойства, применение, перспективы. Реферат. // "Белорусский государственный экономический университет" Кафедра товароведения непродовольственных товаров. – Минск, 2015, с.7 [Электронный ресурс].

133. И. А. Тюрин Композиционные хемосорбционные волокнистые материалы, перспективы модификации и применения. Дизайн. Материалы. Технология. - 2012. - № 5(25). – С 34-36

134. Григорьев Г.А., Киселев В.Я., Копытин В.С. Методы определения поверхностного натяжения жидкостей и энергии твердой поверхности / М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2005, с.72.

135. А. Ш. Бодрова. Материаловедение в технологии швейного производства/ Учебное пособие. Томск, 2014, 387 с

136. ГОСТ 4.6-85 «Система показателей качества продукции. Ткани шелковые и полушелковые бытового назначения. Номенклатура показателей»./ 19 декабря 1985 г.12с.

137. Тарасова С.С., Гриднева Т.М., Федорова Е.Ф. Определение структурных характеристик шелковых тканей./ Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина, Москва 2012 г., 24 с.

138. Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М. Исследование влияния способа модификации на показатели качества шелка // «Universium», Технические науки, №10(91) 25.10.2021, - С. 39-42.

139. Негматов С.С., Абед Н.С., Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М. Исследование физико-химических свойств полимерной композиции в качестве модификатора белковых волокон // Композиционные материалы, Ташкент, 2020, №4, -С.17-23.

140. Sherqulova N.R., Davlatov R.M, Ganiyeva N.O., Negmatova M.N., Rasulova Sh.N. Improving the characteristic properties on fiber material in the process of processing with the use of the modifier. // Indexed in leading databases – Scopus, Web of Science, and Inspec.

141. Негматов С.С., Абед Н.С., Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М. Полимерные композиции ослабляет влияния физико-механических факторов на белковых волокон в процессе первичной обработки. // Композиционные материалы. Ташкент, 2020/ №4, -С.54-59.

142. Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М. Придании натуральным волокнам улучшенных физико-механических и специфических свойств // «Universium» научный журнал Технической науки. Выпуск 11/80. Ноябрь 2020. Часть 4. Москва 2020. –С 68-73

143. Abed N.S., Ulmasov T.U., Sherkulova N.R., Ganiyeva D.F., Negmatova M.N. Study of the influence of different technological factors on the formation of adhesion strength of composite polymer coatings // **Indexed in leading databases – Scopus, Web of Science, and Inspec**

144. Негматов Н.С., Шеркулова Н.Р., Давлатов Р.М. Теории сорбции в процессах взаимодействия волокна с полимерными композициями // «Табий

бирикмалардан саноат ва кишлок хўжалигида фойдаланиш истикболлари» Республика илмий-амалий конференцияси, Гулистон, 2021 йил 21-22 май, 152-154 б.

145.Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М.Структурные и сорбционные свойства фибриллярных шелковых волокон // Межд. Узбекско-Белорус. Научно-техн. Конф. “Композиционные и металло полимерные материалы для различных отраслей” Ташкент-2020,21-22-май,-С.463-464

146.Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М.Многофункциональные вещества способствуют улучшению окрашиваемости волокна. // Материалы научно-практической конференции профессорско преподавательского и молодых ученых состава” Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах” Ташкент, 19-20 март 2020 йил,- С.54-55

147.Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М.Исследование физико-механических свойств модифицированных натуральных белковых волокон// «Табийи фанлар асосидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар» мавзусида халқаро илмий-амалий анжуман , Тошкент, 2020 йил 20-21 ноябрь кунлари ТГТУ-129-133бетлар

148.Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М. Создание малокопонтных полимерных композиций для модификации натуральных волокон // «Табийи фанлар асосидаги долзарб муаммолар ва инновацион технологиялар» мавзусида халқаро илмий-амалий анжуман , Тошкент, 2020 йил 20-21 ноябрь. ТГТУ.-471-474 б.

149.Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М. Исследования влияния модификатора на физико-механические свойства и на процесс крашения белковых волокон // IV Всероссийской молодежной конференции «Проблемы и достижения химии кислород- и азотсодержащих биологически активных соединений».Уфа19 - 20 ноября 2020г.-С.170-172.

150.Шеркулова.Н.Р., Давлатов Р.М.Особенности взаимодействия шелкового волокна с полимером в процессах прядения при модификации// “Кимё, озиқ-овқат ҳамда кимёвий технология маҳсулотларини қайта ишлашдаги долзарб муаммоларни ечишда инновацион технологияларнинг аҳамияти ” мавзусида халқаро илмий-амалий анжуман, NamMTI. 2021 йил 23-24 ноябрь.,- 275-278 б.

151.Шеркулова Н. Р., Хайдаров А. С., Давлатов Р. М.Улучшения технологических и эксплуатационных характеристик изделий из модифицированных хлопковых волокон // XI Международной научно-

практической конференции «GLOBAL SCIENCE AND INNOVATIONS 2020: CENTRAL ASIA» Казахстан 15.12.2020 г.

152. Давлатов Р.М. Разработка эффективных композиций для модификации белковых волокон и технологии их получения: автореф. дисс. по уч. степен. докт. техн. наук. - Т., 2016 – 83 с.

153. Давлатов Р.М. Разработка эффективных композиций для модификации белковых волокон и технологии их получения / дисс. по уч. степен. докт. техн. наук. - Т., 2016 – 200 с.

154. Ишматов А.Б. Совершенствование технологии получения и подготовки нитей натурального шелка к ткачеству/ автореферат дисс на соискание ученой степени доктора технических наук. Кострома. 2012, 36 с.

155. Яминова З. А. Использование шелковых отходов для шлихтования и получения комбинированной пряжи/ автореферат дисс на соискание ученой степени канд. технических наук, Иваново, 2017, 16 с.

156. Агапов И.И. и др. Биodeградируемые матрицы из регенерированного шелка BOMBIX MORI/ Доклады Академ наук, Т.433, №5, -2010 г., с.699-702

157. Новиков А.Н., Сиянко П.И. Йодирование уксусного ангидрида./ Известия Томский политехнический институт им. Кирова. Т.196., -1969 г., с.134-135

158. Давлатов. Р.М. Влияние полимерных композиции на физико-механические свойства натуральной шерсти/ Композиционные материалы, №1 / 2015 год. С. 32-34

159. Давлатов. Р.М. Облагораживание шерстяного волокна с целью предохранения его от механических разрушений / Журнал «Научный Альманах», № 6 (8), 2015., с.136-142., Россия, г. Тамбов.

160. Ганиева Д.Ф., Давлатов Р.М. Модифицированные белковые волокна фиксируют значительно меньше красителя/ Вестник научных конференций. 2019. № 11-3(51). Наука и образование в XXI веке: по материалам международной научно-практической конференции. 29 ноября 2019 г. Часть 3. 151 с.

161. Исмаилов Р.И., Давлатов. Р.М. Крашение натурального шелка активными красителями по методу «Коса-буйак» модифицированного четвертичными аммониевыми солями/ Журнал Известия ВУЗов. Прикладная Химия и Биотехнология - Иркутск, 2016.- № 3. – С. 147-150.

162. Таможенный кодекс Таможенного союза (приложение к Договору о

Таможенном кодексе Таможенного союза, принятому Решением Межгосударственного Совета ЕврАзЭС на уровне глав государств от 27.11.2009 № 17) // СЗ РФ, 2017, № 50, ст. 6615.

163. Единый таможенный тариф Евразийского Экономического Союза [Электронный ресурс]. <http://www.consultant.ru/document/05.06.2018/>

164. ГОСТ 4.6-85 Система показателей качества продукции (СПКП). Ткани шелковые и полушелковые бытового назначения. Номенклатура показателей. [Электронный ресурс].

165. Дрозд М.И. Основы материаловедения. Учебное пособие. Минск, 2016. — 431 с.

166. Одинцова, О.И. Основы текстильного материаловедения: текст лекций / О.И. Одинцова, М.Н. Кротова, С.В. Смирнова; Иван. гос. хим.-технол. ун-т. – Иваново, 2015. – 64 с.

**Н.Р.Шеркулова,
Р.М.Давлатов,
М.Б. Маматкулова**

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ШЕЛКОВЫХ ВОЛОКОН

Редактор издательства:
Мохира Юлдашева

Технический редактор:
Бахтиёр Якубов

Верстка:
Шохида Мукумова

Лицензия издательства № 880921. 14.08.2020 й.

Подписано к печати 15.06.2022

Формат 84x8108 1/16. Офсетная бумага.

Тираж 100. Буюртма №296.

Усл. печ. л. 9,25. Уч-изд. л. 9,5.

“Ziyo nashr matbaa” ХК
Г.Сырдарья, ул. Узбекистан.

Отпечатано в типографии ООО «Sirdaryo Print».
Г.Сырдарья, ул. Узбекистан, 92.