

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет технологій і дизайну  
Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Дослідження процесу хімічного чищення  
текстильних матеріалів з вовни

Галузь знань 16 – «Хімічна та біоінженерія»

Спеціальність 161 – «Хімічні технології та інженерія»

Освітня програма – «Хімічні технології та інженерія»

ДРХТІ.2019087.22.04.00

Виконав: здобувач 2 курсу  
група ХТІм-22-1 \_\_\_\_\_ Артем ДОВГИЙ

Керівник: кандидат техн. наук, доцент \_\_\_\_\_ Ганна ТКАЧУК

Нормоконтролер \_\_\_\_\_ Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ

До захисту допускаю:  
Зав. кафедри хімії та хімічної інженерії \_\_\_\_\_ Ольга ПАРАСКА

20 грудня 2023 р.

Хмельницький, 2023

## РЕФЕРАТ

Дослідження процесу хімічного чищення текстильних матеріалів з вовни. Довгий А. С. Науковий керівник Ткачук Г. С.

Робота містить 78 с., 13 рисунків, 7 таблиць, 61 джерело.

Ключові слова: **ВОВНЯНІ ТЕКСТИЛЬНІ МАТЕРІАЛИ, МИТТЯ, ОРГАНІЧНІ РОЗЧИННИКИ, ПЕРХЛОРЕТИЛЕН, ПРОЦЕСИ МАСООБМІНУ, СУШІННЯ, ХІМІЧНЕ ЧИЩЕННЯ.**

Мета роботи – дослідження процесів, які проходять при взаємодії вовняних текстильних матеріалів з органічними розчинниками хімічного чищення в процесі миття та сушіння.

Об'єкт дослідження – процес хімічного чищення вовняних текстильних матеріалів органічними розчинниками.

Предмет дослідження – вовняні текстильні матеріали.

Методи дослідження – теоретичні й експериментальні: аналіз джерел науково-технічної інформації, методи математичного моделювання, механічні, фізико-хімічні: гравіметрія, титриметрія, інфрачервона спектроскопія.

Кваліфікаційна робота виконана в Хмельницькому національному університеті на кафедрі хімії та хімічної інженерії у відповідності до положень Закону України «Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні» та Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки».

Проведена оцінка змін структури вовняних волокон, які проходять в процесі хімічного чищення вовняної пряжі органічними розчинниками. Встановлений основний процес, котрий призводить до зниження міцності вовняної нитки після обробки в знежирювальних машинах. Це процес термоокисної деструкції молекул кератину у середовищі органічних розчинників в процесі операції сушіння. Встановлено залежності між зміною структури і фізико-механічними властивостями вовняних матеріалів під дією масо- і теплообмінних процесів хімічного чищення.

На основі одержаних результатів досліджень розроблені рекомендації щодо режимів хімічного чищення вовняних виробів, котрі запобігають перебігу руйнівних процесів під час обробки в знежирювальних машинах, а також продовжують терміни їхньої експлуатації.

## ЗМІСТ

Вступ .....	4
1 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ.....	10
1.1 Будова та хімічний склад вовняних волокон .....	10
1.2 Процеси масообміну в хімічному чищенні вовни .....	15
1.3 Вплив органічних розчинників на властивості та структуру вовняних текстильних матеріалів .....	22
2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ .....	28
2.1 Матеріали та реактиви.....	28
2.2 Методи досліджень.....	33
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	40
3.1 Процеси масообміну в хімічному чищенні.....	40
3.2 Вплив температури сушіння на структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів .....	56
3.3 Дослідження вовняних ниток за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії .....	65
Висновки.....	70
Перелік джерел посилання.....	72

## ВСТУП

Хімічне чищення посідає визначне місце в сервісі споживачів. Під час військового стану економіка України зазнає труднощів через відсутність інвестицій, інфляцію, порушення логістики, економічні ризики. Це призводить до зростання цін на органічні розчинники, реактиви та енергоносії. Тому, як раніше, так і зараз є актуальним оптимізація співвідношення ціни та якості послуг хімічного чищення.

На підприємства хімічного чищення потрапляють вироби різного асортименту як за способом виготовлення, так і за призначенням, оздобленням, волокнистим складом. Найбільша частка виробів, які потребують чищення, понад 95 %, припадає на верхній одяг, решта – на предмети домашнього вжитку. А головним об'єктом хімічного чищення є вироби верхнього одягу сукняно-костюмною і пальтовою груп із тканин на основі вовни: чисто вовняних і напіввовняних.

Як відомо, вовняні тканини володіють низкою цінних споживчих властивостей, і це робить їх фактично незамінними для виготовлення швейних і трикотажних осінньо-зимових виробів. Серед таких властивостей є високий теплозахист, привабливий зовнішній вигляд, формостійкість, комфортність та стильність, що забезпечує цим виробам широкий попит в споживачів. Проте вовняні тканини є найбільш дорогими, а частка виробництва вовняної пряжі в світі посеред основних видів пряжі становить 5 %, бавовни – 46 %, льону – 2 %, синтетики – 46 %. З іншого боку, валовий дохід з реалізації виробленої з вовни готової продукції в 15 разів більший за її собівартість [1]. Слід також зазначити, що на міжнародному ринку спостерігається тенденція до значного підвищення цін на вовну, особливо на тонку [2].

На промислових підприємствах з переробки вовни в Україні використовують вовну, заготовлену на власних господарствах та закуплену в різних країнах за кордоном. Фахівці в галузі переробки вовни зазначають не

високу якість вітчизняної вовни і недостатні обсяги її виробництва [3, 4]. Проте на ринку виробів легкої промисловості існують більш якісні і більш дорогі вироби з вовняних тканин, які потребують досить дбайливого догляду.

Отже завдання збереження привабливого зовнішнього вигляду виробів з вовни, їхніх високих споживчих властивостей, збільшення терміну експлуатації не лише є актуальним, але почало посідати перші місця у зв'язку з постійним розширенням ринку текстильних виробів з вовни.

Одним з шляхів вирішення цього завдання є запровадження оптимальних технологій хімічного чищення виробів з вовни, які вирішують протилежні завдання: з одного боку видаляють забруднення, а з іншого зберігають експлуатаційні і товарні властивості виробів (світлостійкість, водостійкість, стійкість до стирання і кошлатення, зовнішній вигляд тощо).

Передові технології хімічного чищення мають наступні основні напрямки розвитку:

- повернення до використання органічних розчинників на основі вуглеводнів і розробка сучасного обладнання до цих технологій;
- застосування акватехнологій;
- розробка обладнання, яке працює на скрапленому вуглекислому газі;
- розробка нових енергоощадних машин, які працюють на перхлоретилені і вдосконалення технологій чищення в його середовищі;
- використання екологічних розчинників на основі силікону Sensene, Intense тощо.

Кожен з цих напрямів має свої сильні і слабкі сторони. Наприклад, аква-технології більш екологічно чисті у порівнянні з технологіями сухого чищення, проте їх не можна використовувати для усього асортименту, а саме, для виробів з чистої вовни [5–7]. Такі технології потребують більшої кількості обладнання: миття та сушіння в різних машинах, є більш працездатними, широке їх застосування може спричинити забруднення навколишнього середовища мийними речовинами.

Розчинники на основі вуглеводнів мають меншу мийну здатність порівняно із перхлоретиленом, меншою мірою вимивають природні жири із матеріалів, тому їх найчастіше використовують для обробки виробів з штучної і натуральної шкіри, а також хутра.

Застосування скрапленого вуглекислого газу як розчинника у хімічному чищенні викликає в фахівців деяке занепокоєння: процес проходить під високим тиском, що потребує високої вартості обладнання і складності його експлуатації [8].

Отже, основним розчинником у загальній практиці хімічного залишається перхлоретилен завдяки його багатофункціональності, високій мийній здатності, низькій вартості [9–10].

В Україні до основної бази обладнання підприємств хімічного чищення належать імпортовані машини Realstar, Renzacci, Progress 4U 30, Fibramatic тощо, які працюють з використанням перхлоретилену. Тому постійне вдосконалення процесу хімічного чищення в перхлоретилені, вдосконалення існуючих ефективних технологій у напрямку скорочення найбільш тривалих та енергоємних процесів миття та сушіння, зменшення вартості усього циклу чищення зі збереженням споживчих і товарних властивостей виробів, а також запровадження нових якісних послуг в сфері сухого чищення мають важливе значення для цієї галузі побутового обслуговування споживачів.

Завдання удосконалення технології хімічного чищення можливо вирішити лише шляхом комплексного дослідження впливу фізико-хімічних чинників зношення на структуру і властивості текстильних матеріалів. У цьому напрямку має практичний інтерес дослідження впливу процесу чищення органічними розчинниками на структуру і властивості текстильних матеріалів з вовни. Дослідження в цій сфері мають наукову й практичну значимість і у зв'язку зі зростанням ролі органічних вуглеводневих розчинників в процесах колорування, підготовки й опорядження волокнистих матеріалів.

Актуальність роботи: зараз невпинно зростають потреби і запити споживачів у швейних і трикотажних виробах з вовни високої якості, разом з тим у зв'язку зі складною економічною та воєнною ситуацією поступово дорожчає вовняна сировина, таким чином продовження терміну експлуатації і збереження на високому рівні споживчих властивостей текстильних виробів вовняного асортименту є актуальним. Одним з шляхів розв'язання цієї задачі є удосконалення технологій хімічного чищення, які б також оптимально враховували співвідношення ціни та якості. Ось чому дослідження цієї роботи, що спрямовані на вивчення процесів хімічного чищення, є актуальними.

Кваліфікаційна робота виконана в Хмельницькому національному університеті на базі кафедри хімії та хімічної інженерії, у відповідності з положеннями Закону України «Про пріоритетні напрями інноваційної діяльності в Україні» та Закону України «Про пріоритетні напрями розвитку науки і техніки».

Мета роботи – дослідження процесів, які проходять при взаємодії вовняних текстильних матеріалів з органічними розчинниками хімічного чищення в процесі миття та сушіння.

Для досягнення мети кваліфікаційної роботи потрібно вирішити задачі з дослідження:

- процесів масообміну, що проходять при хімічному чищенні вовняної пряжі;
- впливу температури сушіння на структуру і властивості вовняних ниток після обробки їх органічними розчинниками;
- оцінки змін властивостей, структури і складу вовняної пряжі та основних деструктивних процесів, які проходять у вовняному волокні при обробці в органічних розчинниках.

Об'єкт дослідження – процес хімічного чищення вовняних текстильних матеріалів органічними розчинниками.

Предмет дослідження – вовняні текстильні матеріали.

Методи дослідження – теоретичні й експериментальні: аналіз джерел науково-технічної інформації, методи математичного моделювання, механічні, фізико-хімічні: гравіметрія, титриметрія, інфрачервона спектроскопія.

Результати роботи: проведено оцінку змін структури вовняних волокон, які проходять в процесі хімічного чищення вовняної пряжі органічними розчинниками. Встановлений основний процес, котрий призводить до зниження міцності вовняної нитки після обробки в знежирювальних машинах. Це процес термоокисної деструкції молекул кератину у середовищі органічних розчинників в процесі операції сушіння. Встановлено залежності між зміною структури і фізико-механічними властивостями вовняних матеріалів під дією масо- і теплообмінних процесів хімічного чищення.

Практичне значення результатів роботи: на основі одержаних результатів досліджень розроблені рекомендації щодо режимів хімічного чищення вовняних виробів, котрі запобігають перебігу руйнівних процесів під час обробки в знежирювальних машинах, а також продовжують термін їхньої експлуатації.

Особистий внесок здобувача: проведений аналіз джерел науково-технічної інформації за темою кваліфікаційної роботи, досліджені існуючі технології хімічного чищення та виявлені основні матеріали і обладнання, вибір з них найбільш оптимальних. Виконаний експеримент в лабораторіях, проведена статистична обробка результатів експерименту, сформульовані висновки, оформлена робота та презентаційні матеріали.

Визначені причини змін у структурі та складі вовняних матеріалів, які відбуваються під час хімічного чищення, та розроблені на основі одержаних результатів рекомендації щодо режимів хімічного чищення вовняних виробів, що запобігають перебігу деструктивних процесів.

Апробація результатів роботи: результати кваліфікаційної роботи були заслухані й обговорені на Науково-технічній конференції студентів і молодих вчених ХНУ у травні 2023 року, м. Хмельницький.

## 1 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

### 1.1 Будова та хімічний склад вовняних волокон

Вовняні волокна є природними білковими волокнами зі складною клітинною та морфологічною будовою. Основні морфологічні частини вовняного волокна – це цибулина, корінь, стрижень [11, 12].

Клітинний рівень будови вовняних волокон є складним. Вовняне волокно, на відміну від інших видів природних волокон, побудоване з великої кількості окремих клітин, котрі відрізняються між собою за складом, формою, розміром та властивостями. Кожний з різновидів клітин представляє певний структурний шар у волокні. Волокна тонкої мериносової вовни складаються із двох шарів: зовнішнього лусочкового, або кутикули, та внутрішнього коркового – кортексу. В більш грубих видах вовняних волокон існує третій шар – серцевинний.

Останні роки провідні вчені приділяли значну увагу проблемам дослідження будови кутикули. Це має важливе значення, тому що властивості та стан поверхні вовняного волокна мають суттєво впливають на умови, в яких проводиться низка технологічних процесів: це валка, промивання, колорування, хімічне чищення тощо.

Маса лусочкового шару вовняного волокна становить 10 % від його маси. Кутикула складається зі плоских клітин у вигляді лусочок, котрі розташовані на поверхні волокна настільки щільно, що їхні краї перекривають прилягаючу частину ряду, розташованого вище. Також краї лусочок напрямлені до верхівки вовняного волокна.

Відповідно до даних електронної мікроскопії в тонкому мериносовому волокні товщина лусочкового шару може коливатись у межах 0,6–1,5 мкм. При цьому з опуклого боку звитку клітини розташовані в один шар і незначною мірою перекривають одна одну, а з увігнутого боку звитку – в один-два шари із більш високим ступенем перекривання [13].

Згідно з даними джерел [14–15], між справжніми краями лусочок

містяться т.з. фальшиві краї. В будові самої кутикули існують три шари. Це епікутикула, ендокутікула та екзокутикула. Епікутикула являє собою тонкий поверхневий шар, який становить 0,22 % від маси вовняного волокна і фактично виконує роль мембрани клітини лусочкового шару. Епікутикула має достатньо високу стійкість до дії окисників, відновників, кислот.

Клітини власне кутикули складаються із двох компонентів: екзокутикули та ендокутікули. Як показують дані електронної мікроскопії, екзокутикула розміщена під епікутикулою шаром із середньою товщиною 0,3 мкм вздовж лусочок [16]. Екзокутикула є білком, який має високу гідрофобність, і високий вміст сірки, а також як наслідок – високий ступінь зшивання поліпептидних ланцюгів. Саме така будова екзокутикули дає змогу припустити, що вона слугує бар'єром дифузії великих молекул всередину волокон.

Безпосередньо під шаром з екзокутикулою розміщується шар ендокутікули. Автори вважають [16], що ендокутікула являє собою шар некератинових залишків рибосомної цитоплазми, а також що вона ідентична за будовою до міжмакрофібрилярного матеріалу коркового шару. Середня товщина ендокутікули становить 0,30 мкм. Ендокутікула розчинна у кислотах, гідрофільна, не стійка до дії ферментів, містить значно менше цистину, ніж його містить екзокутикула.

Корковий шар розташовується безпосередньо під кутикулою та формує основну масу волокна. Корковий шар складається із веретеноподібних клітин довжиною 50–100 мкм і шириною 3,0–6,0 мкм [12], котрі вкриті клітинними мембранами.

Клітина коркового шару побудована із макрофібрил діаметром 0,05–0,20 мкм, але різної довжини, котра найчастіше відповідає довжині клітини [13]. Між макрофібрилами розміщена речовина некератинового походження, яка має назву матриця, склад якої аналогічний до складу ендокутікули.

Кортекс також побудований з неоднорідних клітини. В одних клітинах

має місце щільне упакування макрофібрил, а між ними розташовані досить тонкі прошарки міжмакрофібрилярної речовини. Цей тип клітин складає ортокортекс.

У клітинах іншого типу є значні прошарки між макрофібрилами із міжмакрофібрилярною речовиною, а залишки ядер в таких клітинах із великими розмірами [13]. Другий тип клітин утворює шар паракортексу.

Шар паракортексу в порівнянні із ортокортексом має низку особливостей: більший вміст діамінокислот, цистину, зниження хімічної активності та, як наслідок, більш високу стійкість до дії ферментів та хімічних реагентів, здатність до набрякання. Паракортекс відрізняється від ортокортексу також відношенням до фізико-механічних впливів. Для паракортексу притаманне більш швидке і повне розтягування під впливом навантажень і скорочення після його зняття [17].

Макрофібрили орто- та параклітин в корковому шарі побудовані із мікрофібрил, між якими перебуває міжмакрофібрилярна речовина. В середньому розмір мікрофібрил становить 7,0–7,5 нм в діаметрі [18]. А самі мікрофібрили побудовані з протофібрил. В процесі утворення мікрофібрили бере участь одинадцять протофібрил, дев'ять з яких розташовані зовнішнім кільцем радіусом 2,8 нм, а решта дві фібрили знаходяться усередині кільця [12, 19]. Протофібрили являють собою три чи дві звиті між собою  $\alpha$ -спіралі та мають діаметр близько 2,0 нм.

Шар серцевини знаходиться у волокнах лише грубої вовни, в якій вміст серцевинних клітин доходить до 15 % [11]. Клітинний каркас цього шару складається з білків, які подібні до білків мікрофібрил в корковому шарі. Однак в шарі серцевини мікрофібрили орієнтовані вздовж поперечних стінок клітини. До основного каркасу серцевини прилягають оболонки, що складаються з аморфного білка. У центрі оболонок знаходяться порожнини, заповнені повітрям [20].

Амінокислотний склад клітинних елементів вовни суттєво відрізняється [18]. Для кутикули характерний підвищений вміст цистину та

цистеїнової кислоти, проліну, серину, валіну. Високий вміст цистину говорить про більш високу кератинізацію кутикули, ніж коркового шару, і це значною мірою пов'язано з фізико-механічними властивостями вовняного волокна.

Клітини в корковому шарі волокна характеризуються високим вмістом діамінокислот та дикарбонових кислот, таких як глютамінова, аргінін, аспарагінова, що сприятливо впливає на утворення поперечних зв'язків йонного характеру [18, 20].

Загалом в поліпептидних ланцюгах кератину вміст бічних радикалів становить близько 45 % від маси кератину [17]. Бічні радикали мають різний хімічний характер: вуглеводневі неполярні, полярні, кислотного чи основного характеру, нейногенні, сульфуровмісні. Бічні неполярні групи у вигляді залишків аланіну, фенілаланіну, лейцину, валіну, ізолейцину надають кератину гідрофобних властивостей. Особливий вплив на будову й хімічні властивості кератину здійснюють сульфуровмісні амінокислоти; цистеїн, метіонін, цистин. Їхній вміст кислот сягає 15 % та вище.

Основні конфігурації в білкових молекулах кератину це  $\alpha$ - та  $\beta$ -структури. Для  $\alpha$ -структури характерна спіральна форма ланцюга, планарність пептидної групи, максимальна насиченість внутрішньомолекулярних Н-зв'язків і напрямленість цих зв'язків вздовж осі спіралі. Так, на один виток спіралі припадає 3,6 залишку амінокислот. Відстань між витками спіралі становить 0,54 нм, бічні радикали напрямлені назовні.

Для  $\beta$ -структури характерна витягнута форма молекулярних ланцюгів, у якій майже відсутні внутрішньомолекулярні Н-зв'язки. Альфа- та бета-конфігурації кератину можуть переходити одна в одну. При механічному розтягуванні волокон вовни відбувається перехід  $\alpha$ -форми в  $\beta$ -форму, при термічно-вологих обробках, навпаки перехід  $\beta \rightarrow \alpha$  [11, 17]. В кератині вовни наявні міжмолекулярні хімічні зв'язки, утворені цистиновими залишками через атоми сульфуру – т.з. дисульфідні містки. Таких зв'язки зумовлюють стабільність надмолекулярної структури кератину, що забезпечує її

збереження при переходах  $\alpha \leftrightarrow \beta$ .

Зазвичай, поліпептидні ланцюги орієнтовані вздовж самого волокна та з'єднані великою кількістю поперечних бічних зв'язків за рахунок сольових електровалентних, дисульфідних ковалентних, Н-зв'язків, а також між-молекулярних сил Ван-дер-Ваальса.

Технологічний процес первинної обробки і прядіння вовни суттєво впливає на її структуру та властивості. Так, в процесі найбільш поширеного методу мильно-содового промивання проходить руйнування сольових і цистинових зв'язків. Це приводить до зниження пружності і міцності вовняного волокна [21, 22]. Тривале перебування вовни протягом 15 хвилин і більше в мийному розчині призводить до розкриття лусочок, а це в комплексі із хаотичним рухом боронного та грабельного механізмів спричиняє звалювання вовни. За таких умов проходить також механічне руйнування лусочкового шару [23], змінюється амінокислотний склад вовняних волокон [24] та загальний вміст сульфуровмісних сполук [25].

Карбонізація вовни із подальшою її нейтралізацією лугом має серйозний вплив на структуру та властивості вовни. У процесі карбонізації знижується вміст цистину та білку, що негативно впливає на міцність вовняних волокон [26].

Також є відомості про негативні зміни властивостей вовни в процесі її переробки в чистому вигляді або в сумішах на апаратах тонкогребінного виробництва [21, 26]. Властивості вовни у процесі прядіння суттєво змінюються, особливо при її переробці на кардочесальних апаратах. Зменшується міцність волокон також при переробці на рівничних та стрічкових машинах, що говорить про значну перенапругу, якій піддаються вовняні волокна. А обробка вовни з використанням розпушуюче-тріпального агрегату АРТ-120Ш в процесах кардочесання та гребенечесання призводить до суттєвого зниження температури термічної деструкції [26].

Заключний технологічний процес прядіння, пов'язаний із витягуванням волокон та прикладанням до них значного зусилля на скручування,

призводить до поліпшення орієнтації волокон та до певного збільшення ушкоджень [26].

Значне ушкодження кератину вовни спричиняє її колорування, особливо з використанням хромових барвників [21, 26]. Цей процес супроводжується руйнуванням структури мікрофібрил аморфно-кристалічної будови, що призводить до пониження температури термічної деструкції.

Таким чином, готова вовняна пряжа відрізняється структурою від необроблених вовняних волокон змінами в надмолекулярній будові і складі, а також ушкодженнями лусочкового шару. Різниця у властивостях проявляється у зниженні міцності, пружності, підвищенні звалювання тощо.

## 1.2 Процеси масообміну в хімічному чищенні вовни

В процесі хімічного чищення виробів у знежирювальних машинах проходить ціла низка процесів масообміну. На стадії миття це: змочування матеріалів в органічних розчинниках, сорбція розчинників з рідкого середовища, набрякання волокон, десорбція забруднень у середовище розчинника. На стадії сушіння: десорбція пари розчинників з матеріалу під дією нагрітого повітря, спершу випаровування розчинників з поверхні матеріалу, потім дифузія пари розчинників із внутрішніх структур матеріалу до його поверхні із наступною десорбцією розчинників.

Взаємодія волокон вовни з рідинами і парою може відбуватися: на поверхні волокон без зміни в молекулярній і надмолекулярних структурі; без зміни хімічного складу макромолекул, але зі змінами в надмолекулярній структурі; із перебігом хімічних реакцій, котрі змінюють структуру макромолекул. Взаємодія із низькомолекулярними рідинами буває поверхневою, коли проходять поверхнева сорбція і змочування; та об'ємною – коли відбуваються процеси об'ємної сорбції, набрякання, пластифікації, розчинення, деструкції [27].

Змочування рідиною пряжі та тканин має велике значення для

проведення низки важливих процесів у текстильних технологіях, таких як колорування, вибілювання, розшліхтовування, просочування, миття і хімічне чищення.

Змочування твердих тіл, в т.ч. волокон рідиною, характеризує крайовий кут змочування  $\theta$  на межі розподілу рідини – твердого тіла – газу; енергія (робота) адгезії  $W_a$  і енергія змочування  $W_{зм}$  [27].

Умова змочування поверхні твердого тіла визначається рівнянням Юнга (1.1):

$$\cos \theta = (\sigma_{тг} - \sigma_{тр}) / \sigma_{рг}, \quad (1.1)$$

де  $\sigma_{тг}$ ,  $\sigma_{тр}$ ,  $\sigma_{рг}$  – міжфазна поверхнева енергія або поверхневий натяг на межі поділу фаз: рідина – газ, тверде тіло – газ, тверде тіло – рідина відповідно.

Якщо рівноважний крайовий кут змочування  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ , тобто тупий, це вказує на слабе змочування або практично на його відсутність. Якщо рівноважний крайовий кут змочування  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , тобто гострий, це говорить про наявність змочування.

Величина  $\cos \theta$  є характеристикою здатності рідини до змочування поверхні і називається змочуваність [28]. Рідини тим краще змочують тверде тіло, чим меншою є взаємодія між їхніми молекулами. Таким чином неполярні рідини, які мають малий поверхневий натяг, добре змочують поверхню: саме до них належать органічні розчинники, які найчастіше використовують в хімічному чищенні.

Через значну гідрофобність поверхні вовняна пряжа найкраще змочується неполярними розчинниками, серед яких є перхлоретилен і KWL. Для перхлоретилену дипольний момент дорівнює нулю, а його поверхневий натяг  $\sigma_{рг} = 0,03 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$  при температурі  $20^\circ\text{C}$ , а крайовий кут змочування вовни перхлоретилену наближується до нуля.

Поверхневі властивості текстильних матеріалів повв'язані також із

процесами їхнього руйнування, тому що при руйнуванні утворюються нові поверхні, які мають надлишкову енергію [29]. Наслідком цього явища є вплив змочування і адсорбції на процеси руйнування, деформування і міцність.

Одним з важливих факторів, який впливає на процес змочування, є мікрорельєф поверхні матеріалу. Якщо рідина достатньо змочує поверхню матеріалу, то збільшення його шорсткості призведе до зменшення крайового кута і до підвищення змочування [30].

Енергетичне оцінювання взаємодії поверхневого шару рідини і волокон в процесі змочування за допомогою прямих термодинамічних та непрямих електрофізичних [31] методів дають змогу виявити суттєві особливості утворення поверхневого шару опоряджувальних речовин, замаслювачів, апретів, а також оцінити вплив поверхневої обробки на структуру та властивості волокон і ниток.

Сорбція низькомолекулярних сполук проходить переважно на аморфних ділянках та на місцях дефектів у кристалітах полімерних матеріалів. Якщо у процесі сорбції не суттєво змінюється надмолекулярна структура, то рівноважна концентрація  $C$  речовини, що адсорбувалася, прямо пропорційна ступеню аморфності волокон [27] (1.2):

$$C = C_a(1 - X_k) = C_a X_a, \quad (1.2)$$

де  $C_a$  – сорбція у перерахунку на аморфну ділянку;

$X_a$ ,  $X_k$  – відносний вміст кристалічних і аморфних ділянок структури відповідно.

Сорбція рідких низькомолекулярних сполук поверхнею полімеру може змінити співвідношення кристалічної та аморфної фаз в матеріалі, як убік зростання кристалічності, так і убік її зменшення [32]. Якщо говорити про вовняні матеріали, то відомості, що стосуються зміни ступеня кристалічності в процесі сорбції органічних розчинників, є суперечливими. Так, в праці [33]

відмічено, що в результаті обробки вовняної пряжі перхлоретиленом при високих температурах ступінь впорядкованості їхньої структури знижується. В джерелі [34] вказано, що при тривалому впливі органічних розчинників на волокна з вовни незначною мірою зростають кристалічність та ступінь орієнтації.

Найбільш дослідженими є сорбційні властивості вовни відносно водяної пари, сорбція якої волокнами проходить переважно аморфними ділянками структури. Проте, завдяки присутності в макромолекулах кератину великої кількості бічних замісників різних розмірів, молекули води потрапляють не лише в аморфні ділянки, але й в кристалічні зони структури із утворенням кристалосольватів [11].

За відносної вологості повітря 65 % та 95 % вовняні волокна здатні поглинати від 13–15 % до 25–40 % води від маси волокон відповідно. Набрякання волокон у воді становить 45–65 %, а їхня міцність в мокрому стані понижується до 70 % в порівнянні із сухими волокнами [27].

Кількісні показники сорбції та десорбції вологи вовною й іншими волокнами із використанням напівемпіричного математичного рівняння теоретично-ймовірнісної моделі процесу сорбції наводяться у праці [27].

У процесі об'ємної сорбції низькомолекулярних сполук волокнами проходить їхнє набрякання, що призводить до ефекту пластифікації, котрий супроводжується зміною надмолекулярної будови волокон та їхніх фізико-механічних властивостей. Поява молекулярної рухомості при цьому призводить до перебігу релаксаційного процесу тим більше, чим більш нерівноважною є структура.

Особливість набрякання волокон полягає в анізотропії, котра зумовлена орієнтацією їхньої структури. Найбільш поширена орієнтація макромолекул у напрямку осі вовняного волокна призводить до зовсім незначної величини осьового набрякання та досить значної величини радіального набрякання [11, 27]. Вовняні волокна при набряканні в воді за 20 °C в напрямку осі збільшують довжину на 1,3 %, а у поперечному

напрямку – на 13–16 %.

Унаслідок наявності великої кількості міжмолекулярних зшивань у вигляді дисульфідних та сольових зв'язків волокна вовни значно набрякають, проте не здатні до розчинення без деструкції. Волокнам вовни притаманна значною мірою гетерогенність їхньої будови.

Гідрофобна кутикула із високим ступенем зшивання макромолекул відіграє роль бар'єра на початковій стадії сорбції води. Так, вовняні волокна, зі складу яких хімічним шляхом була видалена кутикула, характеризувалися більшою сорбцією на початковій стадії, ніж волокна до обробки [35].

Сорбція органічних розчинників та їхньої пари текстильними волокнами досліджена менше, ніж сорбція води. В праці [36] наведені відомості про сорбційні властивості волокон целюлози по відношенню до пари органічних розчинників.

Методами електронно-зондового мікроаналізу за низьких температур було одержано дані з сорбції перхлоретилену та KWL волокнами вовни, що показано в таблиці 1.1; визначено концентрацію цих розчинників за радіусом волокна; розраховано коефіцієнти дифузії за різних температур обробки і за різного часу контакту розчинника з волокном.

З наведених даних видно, що сорбція вовняними волокнами органічних розчинників є сорбцією нормального типу. Рівноважний вміст розчинника визначається за поверхневою концентрацією перхлоретилену та KWL, яка зростає з підвищенням температури та не залежить від тривалості обробки розчинниками.

Коефіцієнти дифузії перхлоретилену та KWL у вовняні волокна зростають з підвищенням температури та знижуються зі збільшенням часу обробки.

Таблиця 1.1 – Сорбція органічних розчинників, мг·г<sup>-1</sup>, вовняними волокнами

Час обробки, год	Перхлоретилен за температур:			KWL за температур:		
	20 °C	40 °C	80 °C	20 °C	40 °C	80 °C
0,5	4,5	12,3	31,7	2,7	5,8	16,3
1,0	6,0	15,9	40,8	3,4	8,4	22,8
2,0	7,8	21,4	48,3	4,5	10,3	27,5
3,0	9,4	25,9	52,8	5,4	11,9	30,5
4,0	10,3	27,8	55,6	5,9	13,2	38,9

Відомості про зміни концентрації розчинників в залежності від відстані від центру вовняного волокна до поверхні, якщо волокно оброблене за температури 20 °C, представлені у таблиці 1.2.

Найбільш суттєве зниження концентрацій розчинників спостерігається при відстані два мікрметри від поверхні волокна в процесі дифузії крізь лусочковий шар та оболонку коркового шару, котрі мають найбільш щільну структуру. Ці відомості із сорбційних і дифузійних характеристик було одержано для волокон мериносової вовни, що не піддавались первинній переробці, і в умовах, які далекі від технологічного режиму хімічного чищення виробів з вовни у середовищі органічних розчинників.

Про інтенсивність впливу розчинника на полімерну речовину можна робити висновок за значеннями густини енергії когезії [37]: максимальне набрякання чи розчинення речовини спостерігається за близьких величин густини енергії когезії розчинника та полімеру. Найчастіше для оцінки величини взаємодії між волокнами і низькомолекулярними сполуками використовують значення т.з. параметра розчинності,  $\delta$ , полімеру та розчинника, який дорівнює квадратному кореню густини енергії когезії [38].

Таблиця 1.2 – Концентрація органічних розчинників, %, по радіусу вовняних волокон за температури 20 °С

Радіус волокна, мкм	Перхлоретилен за тривалості обробки, год			KWL за тривалості обробки, год		
	0,5	1,0	2,0	0,5	1,0	2,0
0,0	2,10	3,15	4,17	0,85	1,60	2,19
1,0	2,15	3,20	4,19	0,86	1,63	2,23
2,0	2,20	3,29	4,29	0,88	1,73	2,34
3,0	2,47	3,60	4,49	1,10	1,99	2,55
4,0	3,45	4,40	4,80	1,63	2,36	2,84
5,0	4,67	5,00	5,09	2,76	3,10	3,25

Параметри розчинності текстильних волокон експериментально визначають за зміною величини набрякання полімерної речовини у розчинниках за відомих параметрів розчинності чи за приблизними розрахунками інкрементів енергії для окремих атомів та груп атомів.

Для волокон вовни експериментально визначити параметри розчинності неможливо, оскільки в результаті розчинення вовни проходить деструкція шляхом розриву поперечних зв'язків між макромолекулами. Крім того, вовна має досить складну будову, тому що різні складові волокна – епі-, екзо-, ендукутикули, фібрили та матрикс кортексу, мембрани тощо, – мають не однаковий хімічний склад та відрізняються ступенем зшивання макромолекул.

Ось чому взаємодію вовняних матеріалів та органічних розчинників можна оцінити шляхом дослідження сорбційних властивостей вовни по відношенню до них і ступінь набрякання вовни в цих розчинниках. Методами мікроскопії встановлено, що ступінь набрякання вовни у трихлоретилені становить 8,60 %, а в KWL – лише 1,1 %.

### 1.3 Вплив органічних розчинників на властивості та структуру вовняних текстильних матеріалів

Стадія миття процесу хімічного чищення текстильних виробів у машинах проходить порівняно швидко: контакт матеріалів із розчинниками під час хімічного чищення триває 0,5–1,0 год, що включає миття, віджимання і сушіння [39]. Відповідно до практичного досвіду хімічного чищення, цього часу цілком достатньо для розчинення певних видів полімерів, з яких виготовляють фурнітуру, волокон з поліхлорвінілу, сполучних плівок, котрі використовують для скріплення деталей одягу, композицій для апретування. Також при обробці текстильних виробів у середовищі органічних розчинників можливе їхнє усадження, зменшення міцності матеріалів, пониження стійкості до стирання та багаторазових згинів тощо [40].

Однією із перших праць з дослідження впливу органічних розчинників на широкий спектр фізико-хімічних властивостей вовни є праця [41]. У ній досліджена розчинність в лугах вовняних тканин, а також вміст сірки, азоту та золи у вовні до та після хімічного чищення, і після сумісної дії експлуатації та хімічного чищення. Показано, що зі зростанням числа чищень розчинність зразків тканин в лугах значно зростає, а вміст сірки й азоту знижується на 3,0–4,0 %, вміст золи зростає на 20,0–25,0 %. Ще більш значну зміну властивостей вовни спричиняє сумісна дія експлуатації та хімічного чищення: внаслідок п'ятнадцяти чищень розчинність вовни в лугах становить 10,0–12,5 %, а внаслідок експлуатації і хімічного чищення вона зростає до 16,0–17,8 %.

Певні результати із зміни міцності вовняних тканин після обробки у найбільш поширених органічних розчинниках хімічного чищення описані в праці [42]. Найбільш суттєве зниження міцності спостерігалось після п'ятнадцятиразової обробки в перхлоретилені 27,0 % та KWL 25,0 %. Загалом, спостерігається тенденція у зменшенні міцності тканини зі

зростанням числа циклів обробок. Існує гіпотеза, що це пояснює менша розчинність жирів в KWL порівняно з перхлоретиленом. Внаслідок цих процесів у вовні, яку обробляли в середовищі KWL, залишилися природні ліпіди та воски, що захищають волокна вовни.

Також було досліджено зміну хімічних та фізико-хімічних властивостей волокон вовни у процесах колорування в середовищах органічних розчинників, серед яких був перхлоретилен і зазначено погіршення фізико-хімічних індексів вовняних волокон.

Однією з можливих причин зменшення міцності деякі дослідники вважають різний ступінь набрякання текстильних волокон у хлорованих і вуглеводневих розчинниках. Кореляція між ступенем набрякання полімерів у різних органічних розчинниках та величиною молярного об'єму розчинника відмічається в праці [42].

В результаті обробки вовни в перхлоретилені та трихлоретилені вміст цистину зменшується від 11,0 до 8,0 відсотків. З результатів аналізу амінокислот видно, що вказані розчинники діють переважно на лейцин, цистин, тірозин, серин. Існує припущення, що при обробці в перхлоретилені та трихлоретилені проходить певне ущільнення структури та зростання числа Н-зв'язків, що утруднює проникнення розчинників всередину волокна [43].

Зміна фізичних властивостей і структури вовни та інших волокон досліджена в праці [44]. Зразки мериносової австралійської вовни оброблялися в перхлоретилені, трихлоретилені і фреоні-113 на протязі п'яти хвилин за температури 20 °С, а також одну і п'ять хвилин за 100 °С та за температур кипіння розчинників.

Методом інфрачервоної спектроскопії показано, що найбільше змін при обробці в перхлоретилені та трихлоретилені відбувається в волокнах вовни. Ці зміни проходять не лише в макромолекулярній структурі, але й у хімічному складі. Перхлоретилен, особливо за підвищених температур, значно знижує вміст дисульфідних груп, трихлоретилен спричиняє зміни основних амінокислот, а вмісту гідроксогруп [44–45].

Зміни інфрачервоних спектрів при дії на вовняні волокна фреону-113 виражені значно менше, ніж в результаті дії перхлоретилену та трихлоретилену. При підвищенні температури й тривалості обробки зростає величина оптичної густини за довжин хвиль, котрі відповідають поглинанню продуктів окиснення сірки, цистину.

Вовняні волокна обробляли в перхлоретилені та трихлоретилені протягом п'яти хвилин за кімнатної температури та одної і п'яти хвилин за температур кипіння розчинників. В результаті мікроскопічного дослідження поверхні волокон виявили, що найбільш ушкодженою є поверхня саме вовняних волокон, а також після обробки киплячим трихлоретиленом. При цьому видаляються не лише речовини епікутикули, а й лусочки [46].

Методами рентгеноструктурного та диференціального термічного аналізу досліджений вплив перхлоретилену та трихлоретилену на надмолекулярну структуру вовняних волокон. Такі зразки обробляли в перхлоретилені при температурах 40, 80, та 120 °C [33]. Методом диференціального термічного аналізу встановлені зміни в структурі волокна. Показано, що продовження тривалості обробки волокон вовни знижує ступінь їхньої впорядкованості. Зроблений висновок, що зміни в структурі вовняних волокон пов'язані із перегрупуванням макромолекул внаслідок розриву слабких міжмолекулярних зв'язків, і переорієнтацією макромолекул у процесі нагрівання.

Зразки вовняних волокон піддавали дії органічних розчинників протягом п'яти хвилин, а також одної і чотирьох годин за температур 20 та 87 °C – температури кипіння трихлоретилену. Виявлено, що короткочасний вплив розчинників спричиняє незначне зниження ступеня кристалічності, яке пов'язане із частковим руйнуванням кристалів [34]. Тривалий вплив розчинника спричиняє незначне зростання ступеня кристалічності й ступеня орієнтації унаслідок зростання рекристалізаційних процесів, які викликані пластифікацією волокна. Методом диференціального термічного аналізу встановлено, що перхлоретилен викликає зниження енергії когезії між

ланцюгами в вовняних волокнах внаслідок набрякання.

При тривалій обробці протягом однієї – трьох годин тканини із вмістом вовни 27,0 % в середовищі KWL за підвищених температур від 40 до 120 °С спостерігалось зниження маси зразків. Максимальне зниження на 3,0 % було обробці за 120 °С протягом 3 годин. Усадження тканини зростало з підвищенням температури й часу обробки.

Методами інфрачервоної спектроскопії, рентгено-структурного аналізу й електронної мікроскопії отримані дані про структурні зміни, що відбуваються всередині вовняних волокон після обробок в перхлоретилені та KWL на протязі 0,5, 1,0 і 2,0 годин за температур 20, 60, 80 та 120 °С. Виявлено, що перхлоретилен порівняно з KWL є більш жорстким розчинником, а також викликає деструкцію дисульфідних зв'язків. В результаті тривалої обробки вовняних волокон перхлоретиленом та KWL спостерігається зростання ступеня кристалічності, і це пояснюється переважною дією органічних розчинників на аморфні ділянки волокон, що супроводжується деструкцією міжмолекулярних цистинових зв'язків, через що структура аморфних ділянок ущільнюється і впорядковується [47].

Дослідження поверхні волокон з допомогою електронного растрового мікроскопа показали, що на волокнах після обробки за температури 40 °С протягом двох годин в перхлоретилені з'являються тріщини. За температури 80 °С починається руйнування лусочкового шару, а за 120 °С спостерігається повне руйнування цього шару. Деструкції поверхонь волокон після обробки в KWL були значно меншими.

Можливим механізмом дії перхлоретилену та KWL на вовняні волокна є гідроліз цього розчинника при взаємодії з водою, яка зв'язана з амінокислотами, з утворенням окисних реагентів. Більш слабкий вплив KWL на волокна вовни пояснюється його обмеженою здатністю проникнення всередину вовняного волокна унаслідок більшого розміру молекул компонентів цього розчинника. Механізм дії KWL на вовняні волокна полягає в тому, що за підвищених температур KWL розриває частину

міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, що спричиняє розпушення структури волокон.

У праці [47] досліджували вплив типів розчинників хімічного чищення і домішок до них на витривалість до багаторазових згинів і до дії лугів на мериносові вовняні волокна. У якості розчинників були використані перхлоретилен і KWL, а у якості домішок – посилювач-28 до перхлоретилену і посилювач-29 до KWL. Зразки волокон витримувалися в розчинниках за температур 40, 60, 80 та 100°C протягом 0,5, 1,0, 1,5 годин та висушували за кімнатної температури.

Були отримані результати, що збільшення тривалості і збільшення температури обробки волокон спричиняє зменшення стійкості до багаторазових згинів. Додавання у якості підсилювачів хімічного чищення поверхнево-активних речовин неоднаково впливає на стійкість волокон вовни до багаторазових згинів: посилювач-29 сприяє підвищенню витривалості до багаторазових згинів, а посилювач-28 діє навпаки. З використанням експериментальних даних були розраховані енергії активації процесів, які проходять у волокнах вовни під впливом розчинників: для KWL – 63,6 кДж·моль<sup>-1</sup>, для ПХЕ – 41,4 кДж·моль<sup>-1</sup> [48].

В процесі чищення органічними розчинниками в промислових умовах відбулися зміни у властивостях тканини, яка містить 55 % вовни та 45 % ПВХ. Хімічне чищення у середовищах перхлоретилену та KWL знижує жорсткість тканини і по основі, і по утоку. Збільшення температури сушіння до 55 °C після чищення в перхлоретилені та до 65 °C після чищення в KWL не вплинуло на масу одного квадратного метра тканини. Збільшення температури сушіння до 75 °C після чищення в перхлоретилені призводить до зростання маси одного квадратного метра тканини. Ще більше впливає на цей показник чищення в перхлоретилені з додаванням посилювача-28. У цих умовах помітне звалювання і зростання жорсткості зразків тканини, що, ймовірно, пояснюється вимиванням замаслювачів, усадженням і ущільненням тканини [49].

Обробка вовняних текстильних виробів органічними розчинниками спричиняє також зниження вмісту природних жирів. Жири збільшують витривалість вовни до стирання: при вмісті жирів 0,2 та 1,5 % відносно маси тканини стійкість до стирань відповідно становить 800 та 4500 циклів.

Ступінь знежирення напіввовняної тканини у перхлоретилені, трихлоретилені і уайт-спіриті відповідно становить 59,9 %; 54,1 % та 49,0 %. Отже, найменш інтенсивно знежирення проходить при обробці уайт-спіритом: природні жири вимиваються не повністю, що дає змогу зберегти м'якість, міцність та еластичність вовняним виробам після їхньої обробки в уайтспіриті [50].

Існує ефект підвищення витривалості до стирання в легких камвольних вовняних тканин після обробки в неполярних хлорованих вуглеводнях, в т. ч. перхлоретилені. Це пов'язано з видаленням з вовни зовнішніх ліпідів. Екстракція ліпідів з вовни перхлоретиленом двічі тривалістю по дві години призводить до зменшення часу колорування її кислотними і активними барвниками. Екстракція вовни органічними розчинниками, в т. ч. перхлоретиленом, дає змогу знизити кількість препаратів, котрі використовують для малоусадної обробки. Екстракція мембранних комплексів ліпідів з вовняних волокон сумішшю хлороформу з метанолом призводить до зниження стійкості до гідротермічної дії та лужного руйнування, а також погіршує механічні властивості вовняних виробів [51].

Таким чином ми визначили основні завдання кваліфікаційної роботи:

- дослідити масообмінні процеси, які проходять в процесі хімічного чищення вовняних ниток та тенденції їхніх змін при багаторазових обробках;
- дослідити вплив температури сушіння на фізико-механічні властивості і структуру вовняних ниток та визначити оптимальні технологічні параметри сушіння;
- провести оцінку змін властивостей і структури вовняних ниток після хімічного чищення в органічних розчинниках та на її основі визначити основні фактори деструкції матеріалів при хімічному чищенні.

## 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

При виконанні кваліфікаційної роботи ми використовували теоретичні та експериментальні методи досліджень вовняних ниток згідно із виробничими та лабораторними методиками та чинними державними стандартами. Постановка експерименту і статистична обробка експериментальних даних проводили відповідно до методів математичної статистики за допомогою комплекту ліцензійних програм Microsoft 365 на персональному комп'ютері.

Методика статистичної обробки даних відповідає ДСТУ ГОСТ 8.207:2008 Державна система забезпечення єдності вимірів. Прямі виміри з багаторазовими спостереженнями. Методи обробки результатів спостережень. Основні положення.

При проведенні статистичних досліджень однорідності одержаних експериментальних спостережень, якщо  $v_{розр} > v_{табл}$ , то таку величину виключали із вибірки як грубе вимірювання за певного рівня значущості. Визначення межі інтервалу довіри вимірюваних величин проводилися відповідно до ймовірності довіри, що становить 95 %, за критерієм Ст'юдента. Дисперсію нормально розподіленої вимірюваної величини оцінювали відповідно до критерія Пірсона  $\chi^2$ -розподілу. Порівняння двох вибірових дисперсій здійснювали з допомогою критерія Фішера таким чином, щоб  $F_{розр} < F_{табл}$ . Перевірку значущості впливу фактору проводили з допомогою дисперсійного аналізу, де  $F_{розр} > F_{крит}$  [52].

### 2.1 Матеріали та реактиви

Дослідження впливу процесів хімічного чищення на структуру і властивості вовняних матеріалів проводили на нитках складу 100 % вовни «Vivchari ethno-natura» арт. 205 лінійної густини 40 текс, виробництва Україна.

Процеси хімічного чищення проводили органічними розчинниками перхлоретилен та KWL.

Перхлоретилен або тетрахлоретилен, чи ПХЕ: ТУ 2631-031-44493179-99 змін. 1, CAS 127-18-4, УКТЗЕД 2903230000, імпорного виробництва. Це хлорорганічний розчинник, що являє собою безбарвну рідину з різким запахом. Застосовується в хімічному чищенні у спеціальних пристроях, де він витіснив більшість інших розчинників завдяки низці незаперечних переваг. По-перше, він не займистий, і не вибухонебезпечний, отже не потребує спеціальних запобіжних заходів. Перхлоретилен ефективний практично до всіх органічних забруднювачів: олій, жирів, воску тощо. Має високу густину і тому значний механічний вплив на речі, швидко потрапляє у волокна і розчиняє бруд, не псує тканини, фарби, оздоблення, швидко і повністю вивітрюється, не залишає запаху, може бути використаним у більшості машин хімічного чищення.

Змішується з багатьма органічними розчинниками, а з деякими утворює азеотропні суміші. Це найбільш стійка хлорпохідна етану й етену. Стійкий до гідролізу і менше спричиняє корозію, ніж інші хлоропохідні.

Молярна маса  $165,83 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , густина  $1,6230 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , температура плавлення  $-22,4 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $121 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура займання  $45 \text{ }^\circ\text{C}$ , формула:  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ . Промислове добування перхлоретилену здійснюють з ацетилену через трихлоретилен або окисним хлоруванням етену чи хлористого етену, або шляхом хлорування вуглеводнів  $\text{C}_1\text{--C}_3$  чи їхніх хлорпохідних за високих температур.

Застосовується перхлоретилен найчастіше в хімічному чищенні, хоча трихлоретилен не поступається тетрахлоретилену функціонально, є дешевшим, проте має другий клас безпеки. Перхлоретилен не такий агресивний, як хлористий метилен, і не так руйнує озоновий шар, як 1,1,1-трихлоретан.

Незважаючи на стабільність перхлоретилену, слід пам'ятати про необхідність присутності стабілізатора, частка якого в композиції для

чищення становить 0,5 %, щоб запобігти утворенню соляної кислоти, яка псує текстиль і спричиняє корозію.

KWL – вуглеводневий розчинник Soltrol 130, виробництва Seitz, Німеччина, має високий ефект очищення. Завдяки високій температурі спалаху 61,7 °С порівняно з іншими вуглеводневими розчинниками Soltrol 130 забезпечує безпечне використання. Продукт є хімічно стабільним і, якщо він не розкладається, то піддається дистиляції, тому час висихання текстилю скорочується. Продукт має антикорозійні властивості і абсолютно не має запаху. Його можна без проблем використовувати у всіх типах машин.

Оксид алюмінію – неорганічна сполука алюмінію та кисню складу  $Al_2O_3$ . Це білі кристали, дуже стійкі хімічно, молярна маса  $102 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , густина  $1,6230 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , температура плавлення  $2050 \text{ }^\circ\text{C}$ , розчинний у воді і не реагує з нею. Має амфотерні властивості.

Оксид феруму (III) – неорганічна речовина складу  $Fe_2O_3$ . Має слабкі амфотерні властивості, існує в трьох структурних модифікаціях –  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , котрі мають різні властивості і різні методи добування та світло-коричневий чи червоно-коричневий колір. Молярна маса  $160 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , густина  $5,25 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , температура плавлення  $1565 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сахароза – органічна речовина складу  $C_{12}H_{22}O_{11}$  – важливий дисахарид. Білий кристалічний порошок з солодким смаком, без запаху, добре розчинний в воді. Молекула сахарози складається з залишків молекул глюкози та фруктози. Молярна маса  $342 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , густина  $1,587 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , температура плавлення  $1865 \text{ }^\circ\text{C}$  розкл.

Ланолін – очищений тваринний віск, котрий отримують при промиванні овечої шерсті, і котрий є побічним продуктом перероблення вовни. Ланолін одержують з виробничих відходів вовнового бруду. Це густа в'язка маса із світло-жовтого аж до темно-коричневого кольору, має слабкий своєрідний запах. Ланолін і продукти його перероблення широко використовують в парфумерно-косметичному виробництві і в фармакології. Ланолін зареєстрований як харчова добавка E913.

Активоване вугілля – є пористою вуглецевою речовиною з високою адсорбційною здатністю і гідрофобністю. Містить дуже велику кількість пор і має велетенську питому поверхню  $500\text{--}2200\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}$ , тому має високу адсорбцію. Активоване вугілля одержують шляхом карбонізації з кам'яновугільного коксу, деревного вугілля, горіхової шкаралупи тощо. Застосовується у якості адсорбенту в різних галузях промисловості, медицини та хімії.

Йод кристалічний, х.ч. – це галоген, який існує у вигляді двохатомної молекули  $\text{I}_2$ . Утворює кристали сіро-чорного кольору із металічним блиском. Мало розчинний у воді, але добре розчинний у водних розчинах йодидів лужних металічних елементів з утворенням розчинних трийодидів  $\text{I}_3^-$ . Йод розчиняється в хлороформі, спиртах, карбон тетрахлориді. Розчини йоду у неполярних розчинниках фіолетові, а в полярних – брунатні, що свідчить про помітний ефект перенесення заряду при координації до молекули йоду молекул розчинника, яка діє як основа Льюїса. Йод здатний до сублімації. Молярна маса  $254\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , густина  $4,93\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Використовується в аналітичній хімії, медицині, техніці та промисловості. Для титрування використовують  $0,05\text{ М}$  розчин йоду первинної чи вторинної стандартизації.

Тіосульфат натрію – це білий, важкий порошок. За звичайних умов перебуває у формі кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , котрий кристалізується із розчину у вигляді коротких призматичних або подовгастих кристалів. На сухому повітрі за при температури  $33\text{ }^\circ\text{C}$  тіосульфат втрачає вологу, а за  $48\text{ }^\circ\text{C}$  – тіосульфат розчиняється у власній кристалізаційній воді. Молярна маса  $158\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ , густина  $2,267\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (безводний),  $1,749\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (пентагідрат), температура плавлення  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (розкл.). Натрій тіосульфат використовують як титрант в йодометричному методі аналізу, у фотосправі для розчинення броміду срібла, у целюлозно-паперовій та текстильній промисловостях для нейтралізації залишків хлору, для дехлорування води, у гірництві як екстрагент срібла з руд, як антидот при отруєннях ціанідами або сполуками срібла.

Дифеніламін – органічна речовина  $(C_6H_5)_2NH$ , похідна аніліну, яка складається з вторинної аміногрупи, пов'язаної з двома фенільними групами. Це безбарвна тверда речовина, проте комерційні зразки бувають жовтими через окиснені домішки. Дифеніламін добре розчинний у багатьох органічних розчинниках та помірно розчинний у воді. Застосовується переважно завдяки своїм властивостям антиоксиданту. Дифеніламін широко використовують як фарбувальний протруйник або промисловий антиоксидант. Молярна маса  $169 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ , густина  $1,2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ , температура плавлення  $53 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $302 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура займання  $153 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура самозаймання  $633 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $pK_a$  0,79.

Калій бромід KBr для інфрачервоної спектроскопії 99 % Thermo Fisher Scientific. Артикул: X0101957.

Кислоти, солі, луги, спирти, котрі були використані відповідно до методик, мають характеристику х. ч., а ланолін, активоване вугілля – фарм.

Для експериментальних досліджень були використовували препарати-забруднювачі: жировий, пігментний, водорозчинний комплексний.

Жировий забруднювач являє собою суміш рослинного та вершкового масел, риб'ячого та свинячого жирів, які були взяті наважками по 10 г та розчинені в перхлоретилені до одержання розчину об'ємом один літр [53].

Як пігментний забруднювач використовували подрібнені залишки з дистилятора машини для хімічного чищення [53].

Десятивідсотковий розчин цукру в дистильованій воді слугував у якості водорозчинного забруднювача [53].

Комплексний забруднювач готували шляхом змішування речовин у таких масових чи об'ємних кількостях: оксиду алюмінію 1,72 г, вугільного пилу 0,16–0,20 г, оксиду заліза (III) 0,08–0,13 г, ланоліну 14,0 г, Десятивідсоткового розчину хлориду натрію 10 мл, Десятивідсоткового розчину сахарози 10 мл. Приготовлену суміш цих речовин розчинили в тетрахлометані до об'єму одного літра.

## 2.2 Методи досліджень

Підготовка проб до аналізів. Підготовку ниток до аналізів та відбір проб ниток проводили відповідно до ДСТУ 4057-2001.

Перед кожним зважуванням зразки ниток витримували у кондиційних умовах за стандартними методиками.

Лінійну густину  $T$  вовняних ниток визначали за формулою (2.1):

$$T = \frac{1000 \cdot \sum_{i=1}^n m_i}{l \cdot n}, \quad (2.1)$$

де  $m_i$  – маса  $i$ -го відрізка нитки, г;  $n$  – кількість відрізків;  $l$  – довжина відрізка; 1000 – перерахунковий коефіцієнт з метрів у кілометри.

Номер  $N$  вовняних ниток визначали за формулою (2.2):

$$N = \frac{1000}{T}. \quad (2.2)$$

Приготування комплексного забруднювача: затирали у порцеляновій ступці суміш ланоліну з пігментними частками, додавали 50,0 мл тетрахлорометану і продовжували суміш затирати до утворення бурої однорідної суспензії. До суспензії поступово додавали розчини хлориду натрію і сахарози, ретельно розмішуючи суміш. Потім об'єм одержаного забруднювача доводили тетрахлорометаном до об'єму один літр.

Забруднення вовняних ниток жировими речовинами: у розчин жирових речовин в перхлоретилені помістили зразки ниток за температури 20 °С і модулі ванни, що дорівнює 20. Забруднення проводили протягом 0,25 год, використовуючи лабораторну електричну мішалку. Потім зразки віджимали з допомогою валиків та висушували за температури 80 °С у сушильній шафі [53].

Забруднення вовняних ниток водорозчинними речовинами. Зразки ниток занурювали у склянку з розчином сахарози при модулі ванни, що

дорівнює 20, витримували протягом 0,25 год, віджимали з допомогою валиків та висушували за температури 80 °С [53].

Забруднення вовняних ниток пігментними частками. Підготовлені зразки ниток поміщали у склянки, які містять 5 % від маси ниток пігментних забруднень, і встановлювали склянку в прилад для перемішування. Обробка ниток тривала протягом 20 хвилин: 10 хвилин один бік мотка ниток і 10 хвилин інший. Потім зразки перекладали в чисту склянку та струшували протягом 10 хвилин для видалення забруднень, які слабо закріпилися на нитках [53].

Забруднення вовняних ниток комплексним забруднювачем: у ванну лабораторної плюсовки налили суспензію забруднювача об'ємом 200 мл, занурили зразок ниток, а потім пропустили його між валиками плюсовки. Після того, як тетрахлорометан випарувався, операцію повторили чотири рази, таким чином, щоб досягти рівномірного нанесення забруднень і повертаючи мотки. Щоб закріпити забруднення на нитках, зразки спершу висушили на повітрі, потім у сушильній шафі за температури 40 °С на протязі двох годин.

Обробка вовняних ниток органічними розчинниками: процеси миття ниток моделювали у термостаті в статичній ванні за температури 20±2 °С. Модуль ванни з урахуванням об'ємності мотків прийнятий таким, що дорівнює десяти. Процеси сушіння моделювали в сушильній шафі із отворами задля виведення парів розчинника за певних температур від 30 до 80 °С.

Розрахунки кількості забруднень на вовняних нитках в розчиннику: ступінь забруднень зразків визначали з допомогою гравіметричних методів. Вміст забруднень  $C_1$ , % на вовняних нитках розраховували за рівнянням (2.3):

$$C_1 = \frac{m_1 - m_0}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (2.3)$$

де  $m_0$  – маса зразка без забруднень,  $m_1$  – маса зразка з забрудненнями.

Вміст забруднень  $C_2$ , %, котрі десорбували з волокон ниток у розчинник, визначили за рівнянням (2.4):

$$C_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \cdot 100 \%, \quad (2.4)$$

де  $m_0$  – маса зразка без забруднень,  $m_1$  – маса зразка з забрудненнями,  $m_2$  – маса зразків після обробки органічними розчинниками.

Визначення сорбції розчинників із повітряно-парової фази: поміщали наважку вовняних ниток масою один грам у висушений бюкс та в ексикатор, який наповнили на одну четверту розчинником. Зразок ниток витримували у відкритому бюксі, що в ексикаторі, протягом чотирьох годин, потім бюкс закривали притертою кришкою, виймали з ексикатора і зважували на аналітичних терезах, а потім знову ставили в ексикатор. Бюкс витримували в ексикаторі доти, доки його маса не переставала змінюватися, тобто до сталої маси, що триває приблизно 24 години. Після встановлення стану рівноваги бюкс із вовняними нитками поміщували до сушильної шафи і висушували за температури від 105 до 110 °С до сталої маси.

Здатність ниток вовни до процесу сорбції органічних розчинників визначали як відношення різниці мас волого і сухого зразків до маси сухого зразка ниток та виражали у відсотках.

Дослідження кінетики сушіння ниток вовни, що зволожені органічними розчинниками, проводили в сушильній шафі, яка має реєструючий пристрій маси відповідно до стандартних методик [53], за температур сушіння від 20 до 50 °С з кроком десять градусів.

Визначення ступеня ушкодження кератину вовняних ниток за розчинністю у децимолярному розчині лугу: для цього наважку ниток масою 0,5000 г заливали 0,1 М розчином їдкого натру при модулі ванни, що дорівнює 50 за температури 65 °С і ставили на одну годину в повітряний термостат за тієї самої температури. Після цього нитки відфільтровували з

допомогою лійки із вкладишем, промивали їх дистильованою водою від луку і далі обробляли 30-ти відсотковим розчином етанової кислоти до отримання негативної реакції на луг з фенолфталеїном. Потім зразок поміщали у бюкс та висушували за температури 105 °С до сталої маси. Різниця між масами зразка до та після обробки, що віднесена до маси сухого зразка та виражена у відсотках, і є мірою ушкодження кератину.

Багаторазова обробка вовняних ниток органічними розчинниками. Відповідно до методики з визначення стійкості виробів щодо обробок хімічного чищення [53] проводилася таким чином: зразки вовняних ниток після витримування їх у кондиційних умовах, зважували й обробляли органічними розчинниками – перхлоретиленом та KWL. Процес миття моделювався у термостаті за температури 20 °С протягом семи хвилин при модулі ванни, що дорівнює 10. Після миття проводили процес сушіння за певних температур, після чого зразки вовняних ниток провітрювали та витримували у кондиційних умовах. Цей цикл повторювали десять разів.

Визначення вологообмінних характеристик ниток методом термограм сушіння проводили з допомогою експериментальної термогравіметричної установки. Випробування із сушіння зразків проводили у термостаті. Зразок ниток поміщали в кювету, що виготовлена у вигляді металічної коробки розміром 40×40 мм. До кювети прикріпили мідний термометр опору на 70 Ом, котрий є датчиком для записів кривої температури зразка ниток, або термограми, у процесі сушіння.

Таким чином, експериментальне використання методу термограми сушіння полягає в одночасному записуванні у процесі сушіння вовняних ниток двох кінетичних кривих: термограми сушіння, яка є кривою зміни температури зразка, і кривої зменшення маси зразка – кривої сушіння. На термограмі сушіння відмічають критичні точки, які за часом сушіння та вологості тіла корелюють з межами періодів послідовного видалення в процесі сушіння вологи з тіла, яка є різною за формами її зв'язку з вовняним матеріалом та положенням її в порах. Якщо проектувати кожну із критичних

точок термограми на криву сушіння, то можна визначити вологість зразка  $W_n$ , %, яка відповідає максимальній кількості вологи певної форми зв'язку із матеріалом, за рівнянням (2.5):

$$W_n = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100 \%, \quad (2.5)$$

де  $W_n$  – вологовміст, який відповідає  $n$ -ій критичній точці, %;  $m_n$  – маса вологого зразка у момент часу, який відповідає  $n$ -ій критичній точці термограми. г;  $m_0$  – маса сухого зразка після сушіння в режимі, який відповідає атмосферному тиску за температури 100 °С, г.

Визначення йодного числа ниток. Йодне число – це показник, що характеризує ступінь ненасиченості органічних сполук. Йодне число виражається в кількості грамів йоду, яка може приєднатись до ненасичених зв'язків досліджуваної речовини масою 100 г. Йодне число вовни експериментально визначали за поглинанням 0,4 М розчину йоду за температури 20 °С протягом однієї години. Потім відбирали пробу розчину йоду, яку титрували 0,02 М розчином натрій тіосульфату до світло-жовтого кольору, далі додавали 0,5 відсотковий розчин крохмалю й титрували до знебарвлення синього кольору.

Йодне число вовняних ниток ЙЧ розраховували за рівнянням 2.6:

$$\text{ЙЧ} = \frac{3,452(a - b)}{Q}, \quad (2.6)$$

де  $a$  та  $b$  – об'єми 0,02 М розчину тіосульфату натрію, які були витрачені на контрольний дослід та титрування після поглинання йоду зразком вовни відповідно, мл;  $Q$  – наважка безводного зразка, г.

Фізико-механічні показники міцності вовняних ниток визначали згідно з ДСТУ ISO 5079:2004 «Нитки текстильні. Методі визначення розривального навантаження і видовження на момент розірвання» з використанням автоматизованої розривної машини 2038 P-005.

Дослідження вовняних ниток проводили методом інфрачервоної спектроскопії, котра являє собою вид молекулярної оптичної спектроскопії, побудованої на взаємодії речовини та електромагнітного випромінення в інфрачервоній ділянці спектра між червоною межею видимого спектра з хвильовим числом  $14000\text{ см}^{-1}$  і початком ділянки коротких радіохвиль з хвильовим числом  $20\text{ см}^{-1}$ .

Інфрачервоні спектри виникають в результаті поглинання інфрачервоного випромінення на таких частотах, які співпадають із деякими власними обертальними і коливальними частотами молекул або із частотами коливань кристалічних ґраток. Інфрачервоні спектри отримують з допомогою спеціальних приладів – спектрометрів різних типів, робоча ділянка яких знаходиться у межах т. з. фундаментальної інфрачервоної області від  $400$  до  $4000\text{ см}^{-1}$ .

Найбільш поширений спосіб підготовки зразків для досліджень інфрачервоної спектроскопії є пресування зразків у таблетки із спеціальним бромідом калію. Метод інфрачервоної спектроскопії дає можливість проводити якісний і кількісний аналіз речовин, які перебувають у різних агрегатних станах.

Спектральний аналіз вовняних ниток проводили на спектрофотометрі з Фур'є розширенням IRAffinity-1 Shimadzu, Японія. Це прилад, що забезпечує вирішення широкого кола завдань якісного та кількісного аналізу рідин, газів та твердих зразків. Спектрометр має високу чутливість: співвідношення сигнал : шум становить  $30000:1$ , що дає змогу визначати домішки гранично низького рівня. Прилад має потужне керамічне джерело випромінення і вбудований автоматичний осушувач, велике кюветне відділення. В оптичну схему приладу включено інтерферометр Майкельсона із системою динамічного цифрового юстування елементів. Спектрометр споряджений різноманітним набором кювет та комплектів для виготовлення таблеток KBr,

До спектрометра можна підключати інфрачервоний мікроскоп. Це дозволяє виконувати вимірювання мікрооб'єктів.

Для вирішення різноманітних спектральних задач прилад укомплектований дослідним програмним забезпечення LabSolutions IR, яке постійно моніторить технічний стан приладу та проводить його діагностику.

Зразки вовняних ниток для випробувань готували шляхом ретельного розтирання 5 мг зразка вовни у 100 мг спеціального бромиду калію. Одержану однорідну суміш пресували під тиском у  $100 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$  у вигляді прозорої таблетки. Спектри в діапазоні від 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$  записували за кімнатної температури.

Визначення рН водної витяжки із вовняних ниток проводили згідно із ДСТУ ISO 3071:2015 Матеріали текстильні. Визначення рН водної витяжки [54].

## 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 3.1 Процеси масообміну в хімічному чищенні

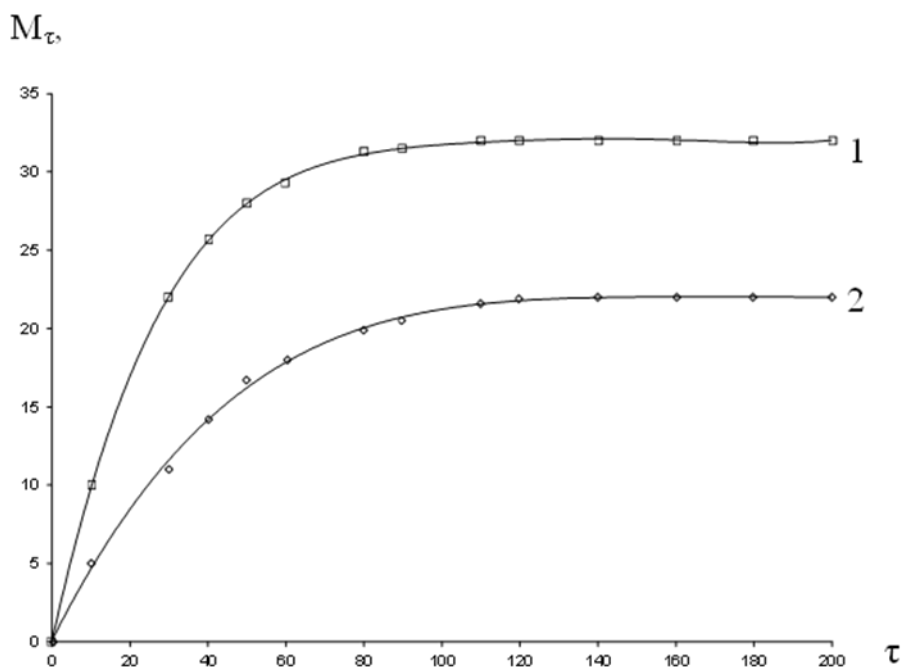
В процесі експлуатації текстильних матеріалів на основі вовни та їхнього хімічного чищення проходить ціла низка процесів масообміну: сорбція та дифузія забруднень, поглинання вологи та її віддача, змочування матеріалів органічним розчинником, сорбція розчинника із рідкої фази і десорбція забруднень з матеріалів в процесі миття в середовище органічного розчинника, а також десорбція розчинника в процесі сушіння.

Взаємодія волокон текстильних матеріалів з низькомолекулярною рідиною та парою в процесах масообміну визначається їхнім хімічним складом, структурою, природою компонентів зі своїми термодинамічними характеристиками та спорідненістю, а також параметрами процесу: тривалістю взаємодії, тиском, температурою.

Почнемо розгляд експериментальних даних із процесів сорбції і дифузії органічних розчинників всередину вовняних ниток. Коли текстильний матеріал контактує з органічним розчинником під час хімічного чищення проходить один із масообмінних процесів – сорбція розчинника волокнами матеріалу. Для технологічного процесу миття текстильних виробів сорбція рідини має першочергове значення, тому що може супроводжуватися набряканням волокон. З одного боку, сорбція та набрякання волокон сприяють підвищенню ступеня видалення забруднень зсередини та поверхні матеріалів унаслідок послаблення зв'язків між ними, а з іншого – надмірне набрякання волокон може спричинити значне усадження виробів і зниження їхніх фізико-механічних показників. Таким чином, характер і закономірності процесів сорбції зумовлюють механізм взаємодії рідини з текстильним матеріалом, можливість потрапляння розчинника усередину волокна та здатність видалення забруднень з текстильних виробів у процесі миття. Наведені в праці [55] відомості про сорбцію розчинників вовняними волокнами були визначені при тривалості обробки і

температурах, які не відповідають реальним режимам у машинах хімічного чищення.

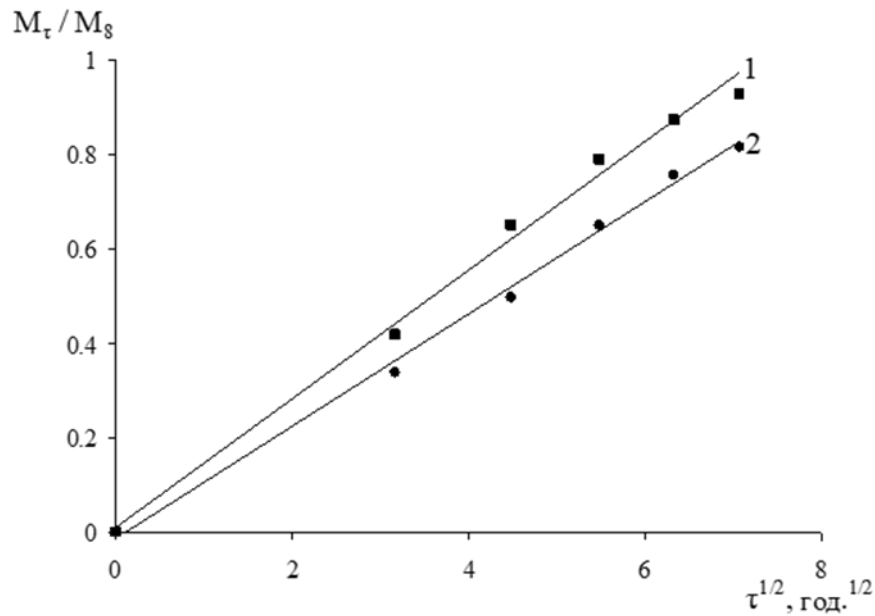
Ось чому для виявлення характеру сорбції органічних розчинників, якими здійснюють хімічне чищення, вовняними нитками ми гравіметричним методом при 20 °С визначали об'ємне поглинання парів перхлоретилену та KWL, що дало змогу одержати кінетичні криві сорбції цих розчинників в координатах  $M_t - \tau$  на рисунку 3.1 та  $M_t / M_\infty - \tau^{1/2}$  на рисунку 3.2, де  $M_t$  і  $M_\infty$ , мг·г<sup>-1</sup>, волокна – кількість речовини, яка сорбувалася в момент часу  $\tau$  і в стані сорбційної рівноваги відповідно,  $\tau$  – тривалість сорбції, год.



1 – перхлоретилен, 2 – KWL

Рисунок 3.1 – Кінетика сорбції пари розчинників:

Аналіз залежностей рисунків 3.1 і 3.2 дає змогу робити висновок, що сорбція розчинників вовняними нитками немає принципових відмінностей від сорбції інших рідин. Лінійні залежності кількості сорбованої речовини від квадратного кореня тривалості сорбції вказує на те, що проходить нормальна сорбція Фіка перхлоретилену і KWL.



1 – перхлоретилен; 2 – KWL

Рисунок 3.2 – Кінетика сорбції пари розчинників у лінійному вигляді

Ми встановили, що кінетика сорбції розчинників вовняними нитками описується експоненціальною залежністю кількості поглиненої пари розчинників від часу за рівняннями (3.1) і (3.2):

$$\text{ПХЕ: } M_\tau = -32,37 \cdot e^{-0,0357 \cdot \tau} + 32,41, \quad (3.1)$$

$$\text{KWL: } M_\tau = -22,26 \cdot e^{-0,0306 \cdot \tau} + 22,31. \quad (3.2)$$

За температури 20 °С рівноважна концентрація перхлоретилену у вовняних нитках становить 32,41 мг·г<sup>-1</sup> волокна, а KWL – 22,31 мг·г<sup>-1</sup>, волокна. Причому, на протязі початкових 30–40 год концентрація розчинників у вовняних нитках зростає стрімко, після чого проходить повільне наближення системи до рівноважного стану.

З використанням кривих сорбції нами розраховано коефіцієнт дифузії розчинників у вовняні нитки  $D$ , м<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> за рівнянням Кренка (3.3):

$$\gamma = \frac{M_\tau}{M_\infty} = \frac{4}{r} \left( \frac{D \cdot \tau}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (3.3)$$

де  $r$  – радіус волокна нитки, м.

Радіус волокна вовняної нитки розраховували за формулою (3.4) [53]:

$$r = 0,01785 \cdot \left( \frac{T}{\delta} \right)^{1/2}, \quad (3.4)$$

де  $T = 40$  текс – лінійна щільність вовняних ниток;

$\delta = 1 \text{ мг} \cdot \text{мм}^{-3}$  – об’ємна густина вовняних ниток [56].

Звідки  $r = 9,80 \cdot 10^{-6}$  м.

У таблиці 3.1 наведені дані дифузії розчинників у вовняні волокна. Величини коефіцієнтів дифузії перхлоретилену та KWL  $D$ ,  $\text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  досягають максимального значення на початку процесу дифузії  $\tau$ , год, який не перевищує 24 годин. При подальшому зростанні процесу сорбції коефіцієнти дифузії поступово знижуються.

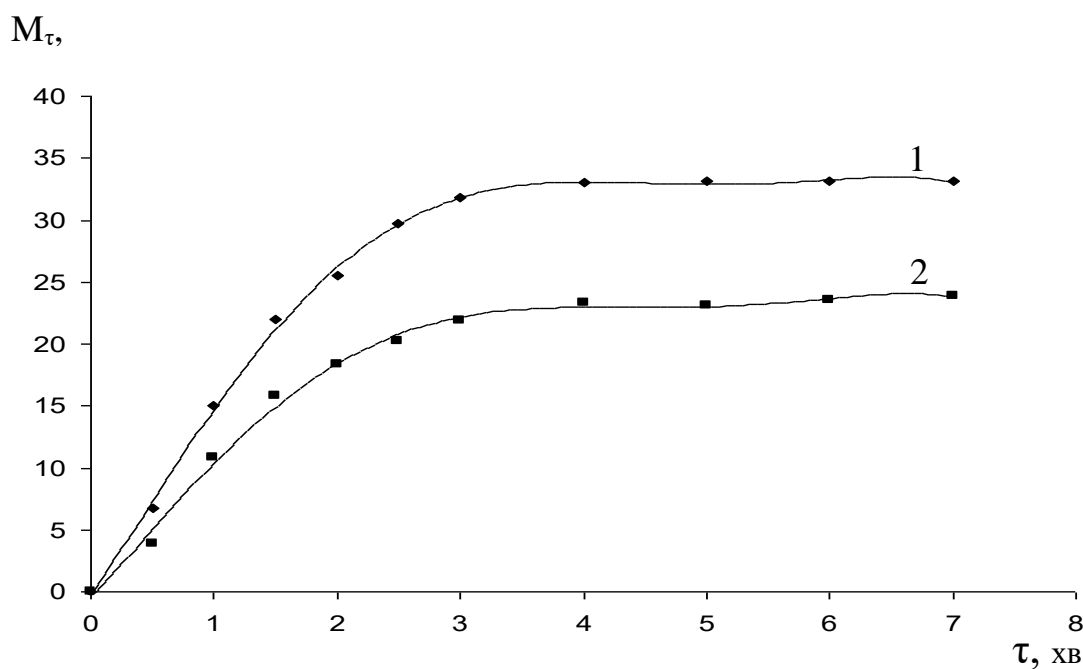
Таблиця 3.1 – Характеристики процесів сорбції і дифузії розчинників

$\tau$ , год	0,1	0,5	2,0	5,0	20,0	100,0
Перхлоретилен						
$\gamma \cdot 10^{-2}$	3,30	7,46	14,90	2,37	4,72	9,99
$D \cdot 10^{-17}$	5,70	5,82	5,82	5,84	5,82	5,22
KWL						
$\gamma \cdot 10^{-2}$	2,40	6,17	1,31	2,10	4,26	9,60
$D \cdot 10^{-17}$	3,02	3,98	4,43	4,58	4,73	4,69

Сорбцію органічних розчинників з рідкого середовища досліджували шляхом занурення зразків вовняних ниток масою близько одного грама у ванну з перхлоретиленом та KWL за температури  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  на певні проміжки часу: від 30 до 600 с з інтервалом у 30 с. Після витримування зразка ниток в

органічному розчиннику, його віджимали на центрифугі ОПн-3 при частоті обертання  $3000 \text{ об} \cdot \text{хв}^{-1}$  протягом трьох хвилин і потім зважували.

За отриманими даними будували кінетичні криві сорбції рідких перхлоретилену та KWL зразками вовняних ниток  $M_\tau$ ,  $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ , волокна за час  $\tau$ , хв, що показано на рисунку 3.3:



1 – перхлоретилен; 2 – KWL

Рисунок 3.3 – Кінетика сорбції розчинників з рідкого середовища

Аналіз дослідних даних свідчить, що рівноважні концентрації розчинників для сорбції з рідкого середовища за температури  $20^\circ\text{C}$  встановлюються протягом 3–4 хвилин і дорівнюють: для перхлоретилену –  $33,2 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ , для KWL –  $23,6 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$ . Ці значення є близькими до значень рівноважних концентрації розчинників для сорбції із пароповітряного середовища, проте швидкість сорбції з рідкого середовища набагато більша, ніж з пароповітряного.

Таким чином, за миття сім хвилин система вовняні нитки – органічний розчинник фактично перебуває в рівноважному стані або є максимально наближеною до рівноважного стану.

Отримані значення рівноважних концентрацій у кілька разів

перевищують дані праці [55], можливо через різні об'єкти і методи досліджень, де були використані волокна тонкої мериносової вовни, що не пройшли процесів переробки та колорування, а сорбційні показники були визначені методами електроннозондового мікроаналізу. Зростання сорбційної здатності вовняних ниток у порівнянні з іншими волокном ймовірно пояснюється частковим руйнуванням поверхневих структур, які проявляють себе як поява мікротріщин та структурні зміни, які виникають при переробці та колоруванні вовни.

В процесі експлуатації вовняний одяг постійно контактує з різними джерелами забруднень. Склад забруднень, що потрапляє з навколишнього середовища на текстильний матеріал, не є сталим, а залежить від зовнішніх умов, а саме: від забрудненості повітря вихлопними газами автомашин, пилом, димом підприємств, від складу осадів, ґрунту тощо. Співвідношення між забрудненнями, які потрапляють на тканину з зовнішнього середовища і виділеннями тіла людини, в кожному окремому випадку різні та залежать від виду одягу, умов та тривалості його експлуатації. Такі забруднення відносять до загальних забруднень, які рівномірно розподілені по всьому виробу. Забруднення, котрі утворюються у вигляді окремих плям, до прикладу, при контакті з кров'ю, їжею, ліками, косметикою тощо, відносять до місцевих забруднень.

Процес забруднення включає наступні фази: осадження часток пігментів з зовнішнього середовища на поверхні волокон, адсорбція забруднення зовнішньою поверхнею волокон, дифузія забруднення всередину волокон, фіксація забруднень волокнами. Морфологічні властивості поверхні волокон визначають специфічний характер їхньої забрудненості. Наприклад, вовна забруднюється по периферійних ділянках лусочок. Забрудненість вовняних тканин зростає зі збільшенням в них вмісту жирів. Якщо при вмістові жиру 0,5 % забрудненість вовняних матеріалів сухими ґрунтовими забрудненнями ми приймемо за 100 %, то при вмістові жирів 2,5 % , вона становитиме 156 %.

Усі види забруднень поділяються на три класи:

- нерозчинні в воді та в органічних розчинниках: глина, ґрунтові пігменти, цемент, силікати, атмосферні аерозолі, сажа;
- не розчинні в воді та розчинні в органічних розчинниках: органічні речовини – мастила, вуглеводні, смоли, асфальти, лаки, фарби, жирні кислоти, рослинні і тваринні жири, тощо;
- розчинні в воді органічні і неорганічні речовини: сечовина, цукор, луґи, розчинні кислоти, білки тощо.

Складність виведення речовин різного походження зумовлена тим, що вони мають різну енергію зв'язку із вовняними волокнами та проникають на різну глибину в структуру матеріалів.

В кваліфікаційній роботі ми використали чотири види забруднювачів: жири, пігменти, цукор і комплексний забруднювач, який представляє собою суміш трьох попередніх речовин. Щоб визначити оптимальну тривалість процесу миття, ми досліджували кінетику десорбції забруднювачів з вовняних ниток у середовищі органічних розчинників за температури 20 °С. Модуль ванни дорівнював десяти з урахуванням об'єму мотків ниток. Для виключення впливів механічної дії миття проводили у статичному режимі. Тривалість обробки зразків ниток органічними розчинниками становила від однієї до десяти хвилин.

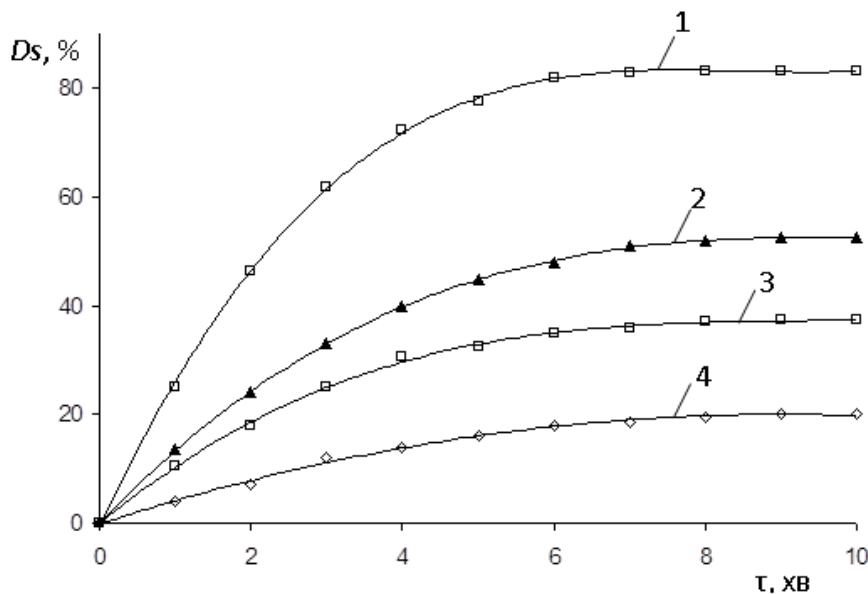
Дослідження кінетики десорбції забруднень в процесі миття в середовищі органічних розчинників показало, що найбільш повно з вовняних ниток видаляються забруднення жирів. Жири і масла утримуються в волокнах капілярними силами та добре розчиняються у розчинниках: максимальна десорбція жирів в перхлоретилені та KWL становить 83,0–90,0 %. Це пояснюється тим, що між макромолекулами вовняних волокон та молекулами жирних насичених і ненасичених кислот, які входять до складу жирових забруднень, ймовірно виникають Н-зв'язки NH...O, котрі сприяють утриманню забруднень в волокнах.

Частки пігментів утримуються у волокнах з допомогою сорбційних,

електростатичних сил та механічно. Чим меншою є величина часток пігменту, тим більш глибоко всередину текстильного матеріалу вони проникають й тим більш міцно утримуються за допомогою сил тертя і адсорбції. Найбільш дрібні частки потрапляють до дефектних ділянок поверхні волокна, а крупніші розташовуються поміж волокон. Сили адгезії між волокнами та частками пігментів легко руйнуються у рідкому середовищі.

Чим нижчим є поверхневий натяг рідини, тим легше змочуються волокна та пігменти й тим легше розірвати сили адгезії. Поверхневий натяг перхлоретилену  $31,74 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{см}^{-1}$  більший, ніж в KWL  $21,70 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{см}^{-1}$ , тому частки пігментів легше видаляються з вовняних ниток у процесі миття KWL 48 %, ніж перхлоретиленом 38%.

Процеси кінетики десорбції забруднень чотирьох типів в середовищі перхлоретилену і KWL зображені на рисунках 3.4 і 3.5 відповідно.

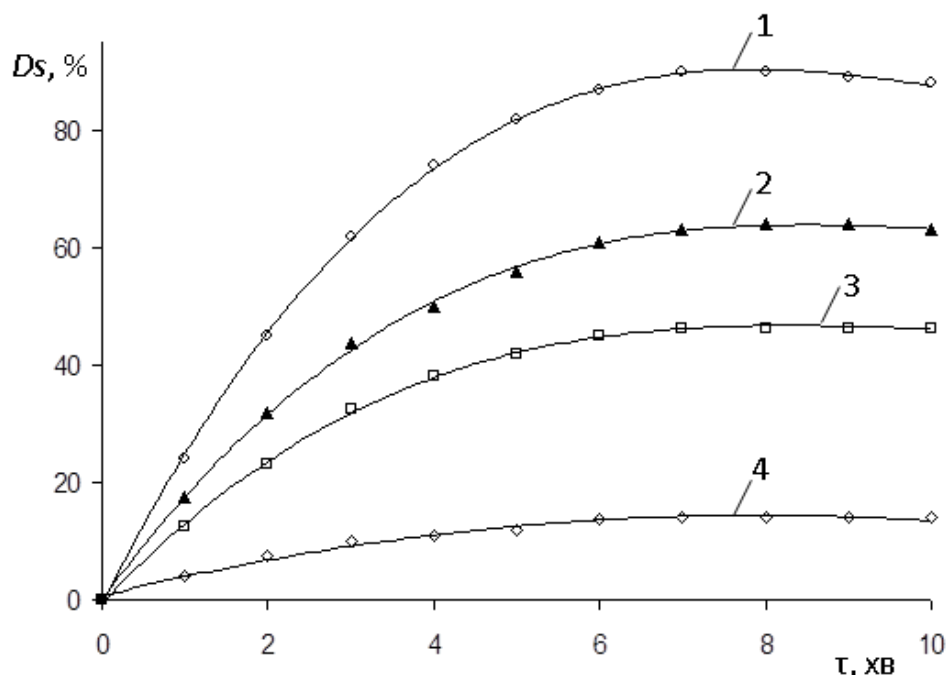


Забруднювачі: 1 – жировий; 2 – пігментний; 3 – комбінований;  
4 – водорозчинний.

Рисунок 3.4 – Кінетика десорбції забруднень у середовищі перхлоретилену

Органічні розчинники найбільш слабо десорбують водорозчинні

речовини у кількості 15,0 – 20,0 % забруднення, що пов'язано з їхньою низькою розчинністю в перхлоретилені та KWL.



Забруднювачі: 1 – жировий; 2 – пігментний; 3 – комбінований;  
4 – водорозчинний.

Рисунок 3.5 – Кінетика десорбції забруднень у середовищі KWL.

Так як комплексний забруднювач являє собою суміш жирових, пігментних і водорозчинних речовин, механічне утримання часток пігменту зростає в присутності жирів на волокнах. Масляна плівка зумовлює адгезію шляхом прилипання часток забруднювача до жирної поверхні та сприяє міцнішому утриманню твердих часток. Тому комплексний забруднювач видаляється в меншій мірі, ніж жирові речовини, лише 52,0–63,0 %.

Максимальне видалення усіх видів забруднень із вовняних ниток як у перхлоретилені, так і в KWL спостерігається в процесі миття тривалістю 6,5–7,5 хвилин. Збільшення тривалості миття може супроводжуватися ресорбцією забруднень нитками текстильного виробу, внаслідок чого якість чищення знизиться. Тому оптимальна тривалість обробки вовни у середовищі органічних розчинників без урахування впливу механічних дій за температури 20 °C та модулю ванни, що дорівнює 10, можна прийняти за сім

хвилин.

Після процесу миття у середовищі органічних розчинників та віджимання в центрифугі вовняні вироби утримують близько 25,0–30,0 % розчинника. Для видалення залишку розчинника із віджатих текстильних матеріалів проводиться процес сушіння.

Сушіння в миючому барабані машини хімічного чищення переслідує дві цілі: випаровування органічного розчинника із виробу після віджимання для повторного використання або рекуперації цього розчинника, а також надання необхідних властивостей мінімального вологовміщення обробленим виробам.

У сучасних машинах для хімічного чищення процес сушіння проходить конвективним способом, при якому почищені вироби безпосередньо стикаються із сушильним агентом, в якості якого виступає нагріте повітря. Повітря циркулює по замкненому колу в системі барабан – пухо уловлювач – конденсатор – калорифер – барабан.

Нагріте повітря при конвективному сушінні має певну температуру і швидкість циркуляції, а також передає виробу тепло та виносить вологу, що випаровується із матеріалу виробу за рахунок цього тепла. Так, сушильний агент відіграє роль волого- і теплоносія. Температура води, котра охолоджує конденсатор, впливає на вміст парів розчинника та води у повітрі, що циркулюють в системі. Таким чином, операція сушіння являє собою сполучення пов'язаних між собою процесів масо- і теплообміну [57].

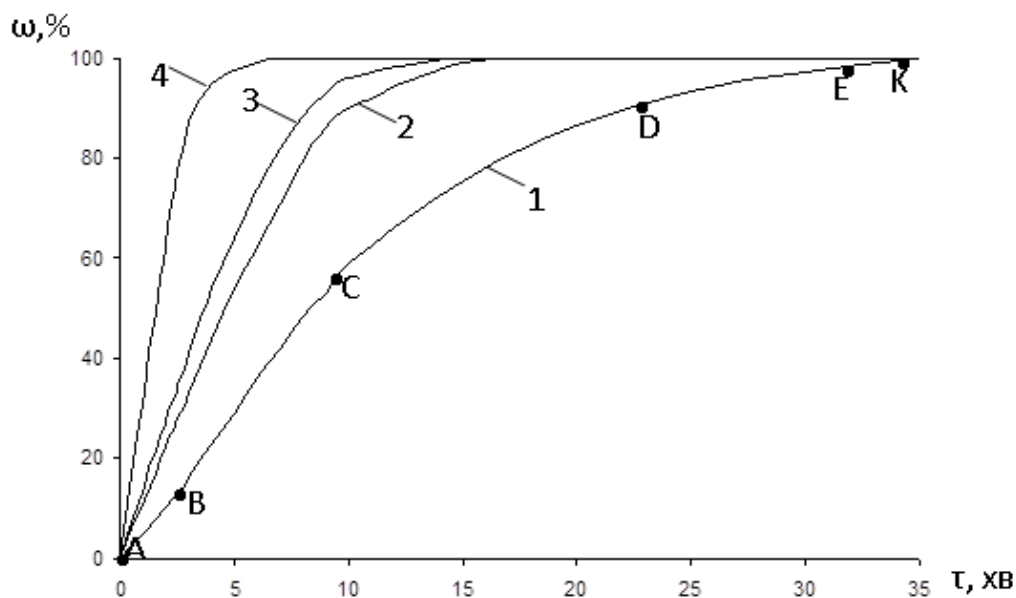
В апаратах хімічного чищення операція сушіння значно ускладнена і тим, що, з одного боку, слід проводити сушіння за мінімально можливою температурою, щоб не пересушити волокна, з іншого – потрібно скоротити тривалість сушіння, котре є найбільш тривалим процесом обробки одягу. Окрім того, сушіння виробів в знежирювальній машині має на меті рекуперацію розчинника.

У зв'язку із цим теоретичний та практичний інтерес являють дослідження впливу технологічних параметрів процесу сушіння, а саме,

температури та тривалості, на структуру й властивості вовняних матеріалів у машинах хімічного чищення.

Ми досліджували температурні режими сушіння вовняних ниток після обробки їх в перхлоретилені та KWL.

Зразки вовняних ниток масою близько одного грама після обробки у статичному режимі в перхлоретилені та KWL на протязі семи хвилин висушували за температур 20, 40, 50 та 80 °С. Досліди проводили в сушильній шафі із реєстрацією маси. За експериментальними даними побудували кінетичні криві процесу сушіння від перхлоретилену та KWL, що показано на рисунках 3.6 і 3.7 відповідно, де  $\omega$  – масова частка розчинника, який переходить зі зразка ниток в повітря;  $\tau$  – тривалість процесу сушіння.



$t, ^\circ\text{C}$ : 1 – 20, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 80.

Рисунок 3.6 – Кінетичні криві сушіння вовняних ниток, що оброблені перхлоретиленом

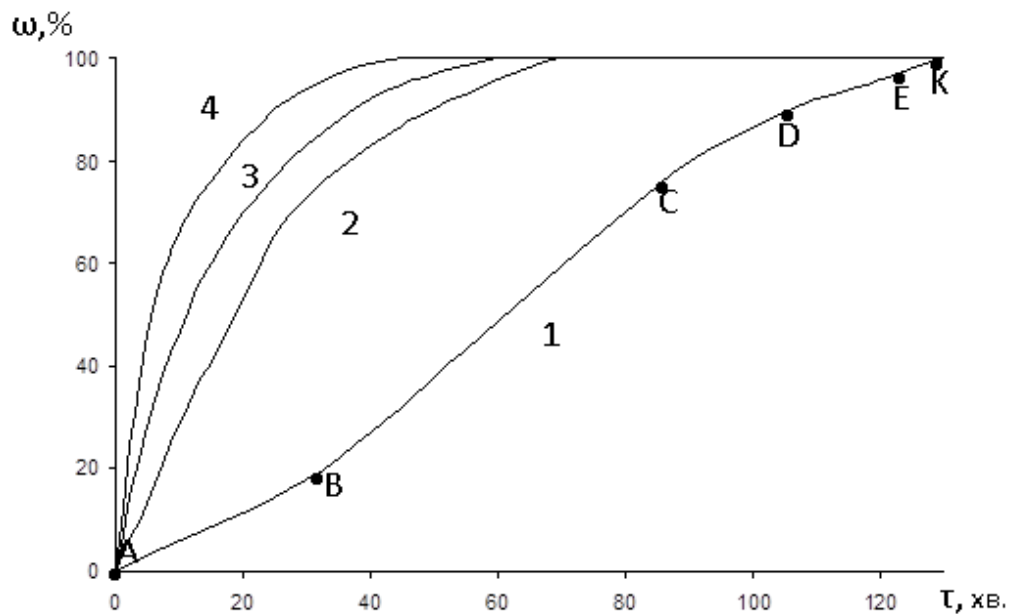
Співставлення кінетичних кривих, одержаних з експериментальних даних, із теоретичними вказує на те, що вони типові.

При підвищенні температури відрізок АВ, що відповідає процесу прогрівання текстильного матеріалу, вкорочується та стає не вираженим. Зі збільшенням температури сушіння вкорочуються перший і другий періоди

сушіння.

У перший період сушіння, який відповідає відрізку ВС, проходить інтенсивне поверхнєве випаровування вільного розчинника, причому легкіший розчинник випаровується швидше. В точці В вологість ниток стає рівною гігроскопічній вологості. У другому періоді сушіння, що відповідає відрізку СЕ, виділяється вже зв'язаний розчинник.

Другий період сушіння складається із двох ділянок CD та DE, які мають різну кривизну. Точці перетину D відповідає досягнення рівноважної вологості на поверхні вовняного матеріалу, а усередині нитки концентрація розчинника більша за рівноважну. З цього самого моменту швидкість процесу сушіння вже визначає швидкість внутрішньої дифузії розчинника із глибин матеріалу до його поверхні.



$t, ^\circ\text{C}$ : 1 – 20, 2 – 40, 3 – 50, 4 – 80.

Рисунок 3.7 – Кінетичні криві сушіння вовняних ниток, оброблені KWL

При подальшому процесі сушіння внаслідок висихання ниток одночасно все менша їхня поверхня стає доступною для випаровування розчинника в пароповітряне середовище, причому швидкість сушіння знижується непропорційно до зменшення концентрації розчинника у текстильному матеріалі. Наприкінці другої стадії процесу сушіння

концентрація органічного розчинника асимптотично наближається до рівноважної, якій відповідає точка *K* на графіку.

Співвідношення різних ділянок на кривій сушіння залежать як від природи матеріалу, так і від типу розчинника. На кривій сушіння вовняних ниток при 20 °С оброблених перхлоретиленом (див. рис. 3.6, крива 1) відношення тривалості періоду сталої швидкості сушіння ВС до тривалості періоду швидкості, що спадає CD, становить 1 : 2,21, а для вовняних ниток, оброблених KWL (див. рис 3.7, крива 1), це співвідношення 1,71 : 1. Отже, найтривалішим періодом сушіння вовняних ниток, оброблених перхлоретиленом, є другий період, тобто видалення зв'язаного розчинника. Це пояснюється високими значеннями коефіцієнтів дифузії перхлоретилену всередину волокна.

Для ниток, які оброблені KWL, найдовше триває перший період сушіння, проте другий період більш, ніж в півтора рази коротший за перший. KWL має меншу проникаючу здатність усередину волокон, він збирається у макро- і мікропорах поверхневих шарів.

При підвищенні температури сушіння з 20 до 40 °С та вище тенденції в змінах співвідношень тривалостей першого та другого періодів для перхлоретилену і KWL відрізняються. У таблиці 3.2 наведені відомості щодо тривалості ділянок сушіння та їхніх співвідношень. З цих даних видно, що з підвищенням температури сушіння вовняних ниток, зволжених перхлоретиленом, тривалості відрізків AC і СК зменшуються пропорційно. Їхнє співвідношення за різних температур сушіння практично не змінюється. Для ниток, що зволожені KWL, тривалість процесу сушіння скорочується в основному за рахунок скорочення відрізка АК, який відповідає за прогрівання і випаровування розчинника із поверхні ниток. Таку різницю в характері змін можна пояснити відмінностями в природі розчинників, розмірах та будові їхніх молекул, силою взаємодії між молекулами субстрату і розчинника.

Таблиця 3.2 – Тривалість ділянок сушіння на кінетичних кривих

Розчинник / температура сушіння, °С	Тривалість ділянки сушіння, хв			Відношення АС:СК
	АС	СК	АК	
Перхлоретилен / 20	10,6	24,5	35,0	0,43
Перхлоретилен / 40	5,0	11,0	16,0	0,46
Перхлоретилен / 50	4,4	9,8	14,0	0,45
Перхлоретилен / 80	2,2	4,8	7,0	0,45
KWL / 20	84,0	46,0	130,0	1,80
KWL / 40	25,0	43,0	66,0	0,59
KWL / 50	15,0	42,0	57,0	0,37
KWL / 80	7,0	33,0	40,0	0,24

За отриманими даними були визначені рівняння залежності тривалості сушіння від температури, див. співвідношення (3.5) і (3.6):

$$\text{ПХЕ: } \tau = 1083,3 \cdot T^{-1,1375}, \quad (3.5)$$

$$\text{KWL: } \tau = 1621,4 \cdot T^{-0,830}. \quad (3.6)$$

Загалом, швидкість сушіння  $v$  визначається зміною концентрації розчинника в нитках  $C$  за певний нескінченно малий проміжок часу  $\tau$  і визначається співвідношенням  $v = dC / d\tau$ .

Швидкість сушіння можна визначити з допомогою кривих сушіння методом графічного диференціювання. Для вовняних ниток певного значення вологості швидкість сушіння виражається тангенсом кута нахилу дотичної, що проведена до точки кривої, яка відповідає цій концентрації розчинника [58]. Таким чином, для першого періоду процесу сушіння швидкість є сталою, а  $\text{tg}\alpha = \text{const}$ .

Для перевірки відповідності експериментальних даних теоретичним були розраховані тангенси кутів нахилу дотичної до кривих першого періоду

сушіння, тобто поверхнєве випаровування розчинника за температури сушіння 20 °С. Отримані дані порівнювалися з даними зі швидкостей випаровування розчинників відносно до діетилового етеру із поверхні фільтрувального паперу.

Експериментально розраховано відносні швидкості випаровування органічних розчинників (3.7):

$$v_{\text{ПХЕ}} : v_{\text{KWL}} = 5,43:1, \quad (3.7)$$

Також розраховані теоретично відносні швидкості випаровування (3.8):

$$v_{\text{ПХЕ}} : v_{\text{KWL}} = 6,1:1. \quad (3.8)$$

Незначні відхилення у швидкостях випаровування розчинників експериментальних від теоретичних пояснюється різницею субстратів, з поверхні яких проходить випаровування. Вовняні волокна через наявність великої кількості неполярних залишків амінокислот і гідрофобних властивостей епікутикули поверхневого шару сильніше утримують молекули неполярних розчинників, таких як перхлоретиден та KWL порівняно із целюлозними волокнами.

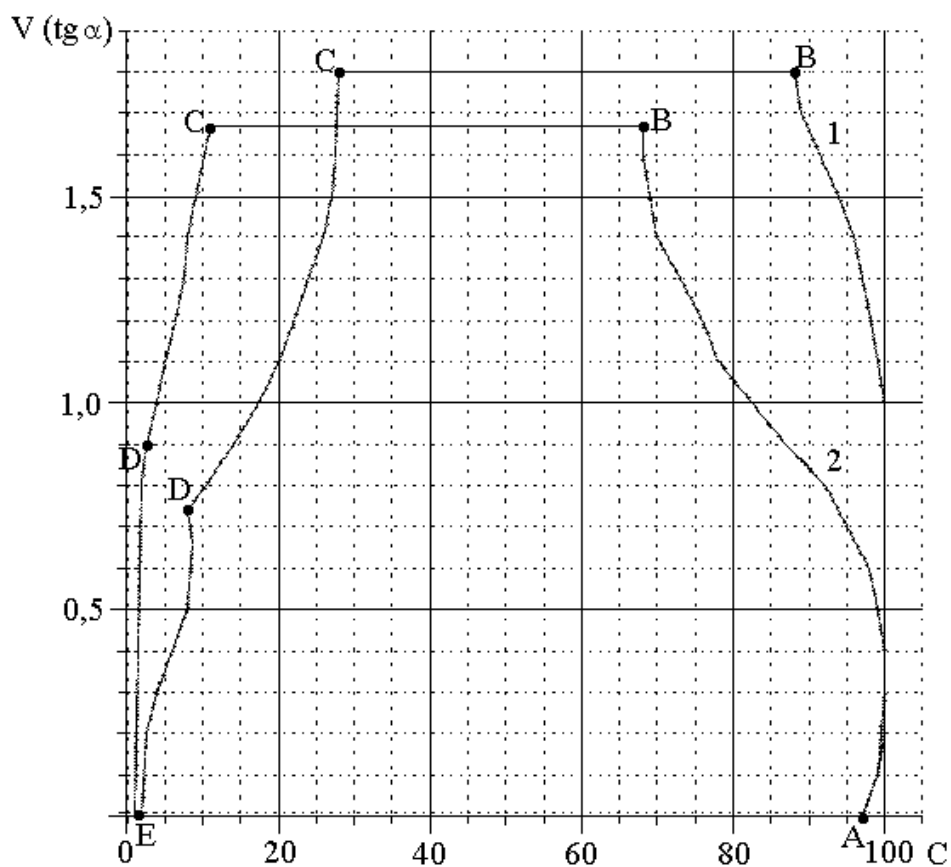
Відомості про швидкість сушіння можна представити як криві швидкості сушіння і рекуперації, котрі будують в координатах швидкості сушіння  $v$  – концентрація розчинника у волокнах  $C_v$ , %, де  $C_v^* = 100 - C$ , а  $C$  – початкова концентрація розчинника.

На рисунку 3.8 показані криві швидкості сушіння, які відповідні кінетичним кривим сушіння ниток з вовни, оброблених перхлоретиленом і KWL та висушених за температури 50 °С. Горизонтальна ділянка ВС відповідає стадії сталої швидкості сушіння або першого періоду, а ділянка СЕ – періоду швидкості, що зменшується або другому періоду.

Криві швидкості сушіння ниток з вовни за температури 50 °С, що оброблені перхлоретиленом та KWL, відрізняються одна від одної за формою, оскільки кожний розчинник по-різному взаємодіє з матеріалами.

Швидкість сушіння зразків, що оброблені перхлоретиленом, вища, ніж зразків, оброблених KWL. За однакової температури сушіння вовняні нитки у середовищі перхлоретилену прогріваються швидше, ніж у середовищі KWL, що відповідає ділянці AB, але й стадія спадання швидкості сушіння настає швидше в середовищі перхлоретилену.

З метою дослідження впливу температури сушіння на фізико-хімічні властивості вовняних ниток, які оброблені органічними розчинниками, потрібно, щоб тривалість сушіння під час експерименту з різними розчинниками був стабілізованим, тому що тривалість обробки органічними розчинниками і сушіння вовняних ниток значною мірою впливають на властивості матеріалів, які досліджуються. Збільшення тривалості обробки вовняних ниток у середовищі органічних розчинників призводить до часткового руйнування, особливо в поверхневих шарах вовняних ниток.



1 – перхлоретилен; 2 – KWL

Рисунок 3.8 – Криві швидкості сушіння вовняних ниток, 50 °С:

KWL – значно менш леткий розчинник в порівнянні з перхлоретиленом, тому вибрати час експерименту не може бути однаковим для цих розчинників. Виходячи з практичних режимів сушіння та аналізу кінетичних кривих сушіння в процесах хімічного чищення для досліджень впливу температури сушіння на структуру і властивості вовняних ниток був вибраний час сушіння оброблених розчинниками зразків для перхлоретилену – 0,5 години, для KWL – 1,5 годин, а для досліджень впливу багаторазового чищення за температур 50 і 80 °С – для перхлоретилену час сушіння зразків ниток становив 15 і 10 хвилин, а для KWL – 45 та 30 хвилин відповідно.

Таким чином, проведені дослідження показали, що процес поглинання органічних розчинників, які використовуються в хімічному чищенні, вовняними нитками, можна віднести до нормальної сорбції Фіка. Процес сорбції описується експоненціальними залежностями кількості сорбованої речовини від тривалості процесу.

На підставі аналізу кінетичних кривих десорбції забруднювачів у процесі миття встановлено, що оптимальною тривалістю миття вовняних ниток у статичній ванні є час сім хвилин, який відповідає часу, в який проходить максимальне видалення забруднювача з ниток.

З допомогою кінетичних кривих сушіння була визначена оптимальна тривалість сушіння вовняних ниток від органічних розчинників за температур 20, 40, 50 та 80 °С і розраховані рівняння залежності тривалості сушіння від температури.

### 3.2 Вплив температури сушіння на структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів

Як відомо, тривала обробка вовняних виробів протягом від однієї до чотирьох години в середовищі органічних розчинників за підвищених температур призводить до поліпшення розчинності вовни у розчинах лугів, зменшення вмісту жирів, пониження міцності вовняних волокон. Проте,

втішним є те, що такі зміни відбуваються лише при дії рідкого розчинника на матеріал за підвищеної температури та за тривалий час. Ці умови суттєво відрізняються від реальних умов у процесах хімічного чищення.

У цьому підрозділі представлені відомості, які описують зміни фізико-механічних властивостей, що відбуваються після процесу сушіння. Це зміни розривального навантаження та видовження на момент розірвання. Також описана гігроскопічність і стійкості до дії лугів вовняних ниток, що зазнали обробок органічними розчинниками.

Під час другого періоду сушіння кератин вовни приходить в контакт із парами органічного розчинника всередині волокон. При цьому випаровування розчинника з поверхні матеріалу сповільнюється, а температура самого матеріалу підвищується і починається процес випаровування розчинника із середини матеріалу. Капілярна волога і деяка частина адсорбованої вологи переміщується в вигляді пари [58].

Зразки вовняних ниток, оброблені перхлоретиленом та KWL, сушили у сушильній шафі за температур від 20 до 80 °C з інтервалом кожні 10° протягом 0,5 години після обробки в перхлоретилені та 1,5 години після обробки в KWL. Після висушування з допомогою стандартних методик визначили нижче зазначені показники вовняних ниток.

Результати досліджень змін фізико-механічних властивостей ниток, що оброблені перхлоретиленом і KWL, розміщені в таблицях 3.3 і 3.4 відповідно. Із цих даних видно, що в результаті обробки у середовищі перхлоретилену та KWL міцність ниток знижується. Це стосується навіть температури сушіння 20 °C. Обробка ниток перхлоретиленом за всіх температур сушіння призводить до більших втрат міцності, ніж обробка в KWL. Максимальне зниження міцності в 12,8 % спостерігається за температури 50 °C після обробки перхлоретиленом, а після обробки KWL – за температури 60 °C цей показник становить лише 8,0 %. Зміна розривального навантаження після сушіння зразків матеріалів за різних температур представлена у вигляді графіка на рисунку 3.9. Відносне

видовження спадає значно менше: лише на 1,7 % після обробки перхлоретиленом при 70 °С і на 1,7 % після обробки KWL при 60 °С.

Таблиця 3.3 – Фізико-механічні властивості вовняних ниток за різних температур сушіння після обробки перхлоретиленом

Показники ниток	Перед обробкою	Температура сушіння, °С						
		20	30	40	50	60	70	80
Розривальне навантаження, Н	16,5	15,7	15,1	14,7	14,4	14,5	14,6	14,8
Міцність від вихідної, %	100,0	95,8	91,6	89,1	87,3	87,9	88,5	89,7
Відносне видовження, %	20,0	19,6	19,3	19,0	18,8	18,6	18,4	18,5
Вологість, %	4,31	5,46	6,01	6,31	6,51	6,66	6,61	6,41

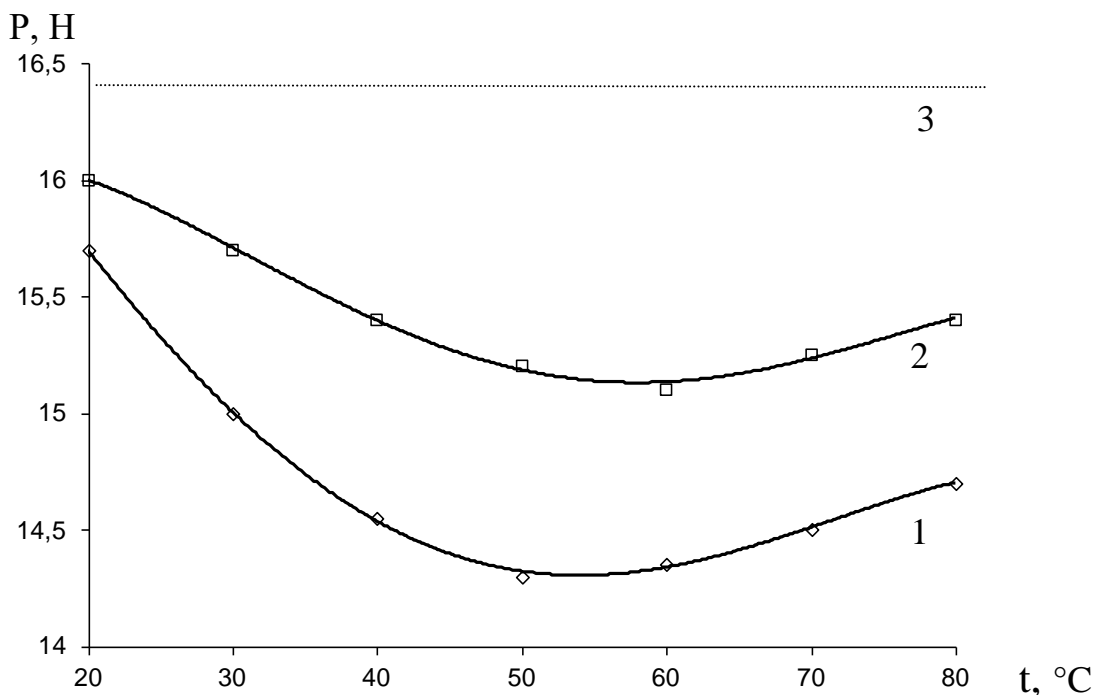
Таблиця 3.4 – Фізико-механічні властивості вовняних ниток за різних температур сушіння після обробки KWL

Показники ниток	Перед обробкою	Температура сушіння, °С						
		20	30	40	50	60	70	80
Розривальне навантаження, Н	16,5	16,0	15,8	15,5	15,3	15,2	15,4	15,5
Міцність від вихідної, %	100,0	97,6	95,8	94,0	92,7	92,1	93,4	94,0
Відносне видовження, %	20,0	19,5	19,1	18,8	18,5	18,4	18,8	19,1
Вологість, %	4,31	5,91	6,78	7,51	7,78	8,04	7,71	7,50

Максимальні зміни в вологості зразків також спостерігаються після сушіння від органічних розчинників, не за максимальних температур, а 60 °С: збільшення на 2,36 % після обробки перхлоретиленом та на 3,74 % після обробки KWL. Більший вплив KWL на зміни вологості, ймовірно, пояснюється більшим молярним його об'ємом порівняно з перхлоретиленом і

більшою тривалістю сушіння. Однією з причин зниження міцності вовняних ниток є ушкодження кератину вовни в процесі сушіння, яке ми визначали за розчинністю в 0,1 М розчині лугу за температури 65 °С. Зміна розчинності ниток вовни в гідроксиді натрію після обробки в органічних розчинниках і сушінні за різних температур показана на рисунку 3.10.

При порівнянні графіків, зображених на рисунках 3.9 та 3.10 видно, що спостерігаються схожі тенденції зміни міцності ниток і ступеня ушкодження кератину. Так, максимума змін ступеня ушкодження так само припадають на ділянки середніх температур сушіння від 40 до 50 °С після обробки перхлоретиленом і від 50 до 60 °С після обробки в KWL. Ступінь ушкодження кератину після обробки в KWL більший, ніж після обробки в перхлоретилені, проте це не призводить до таких самих змін міцності ниток: Вовняні нитки після обробки в KWL мають більшу міцність, ніж нитки після обробки в перхлоретилені.

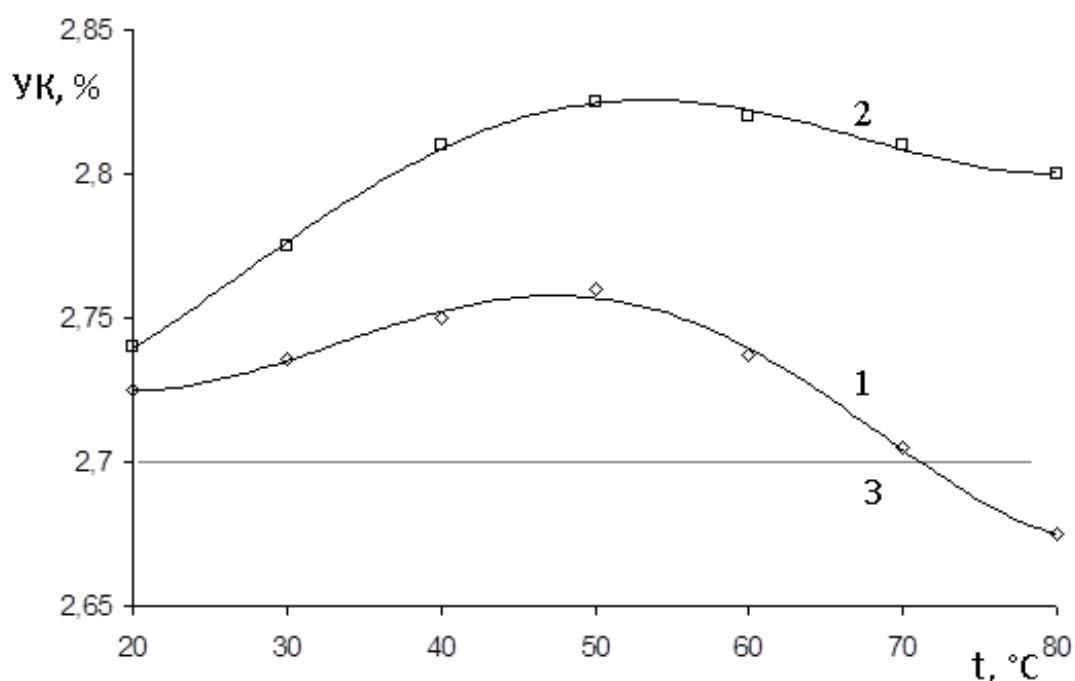


1 – перхлоретилен, 2 – KWL, 3 – необроблені нитки.

Рисунок 3.9 – Залежність розривального навантаження вовняних ниток, оброблених органічними розчинниками, від температури сушіння зразків

Нитки, які обробляли перхлоретиленом і висушували за температури 80 °С, мають нижчий ступінь ушкодження кератину, ніж необроблені нитки, але це не призвело до значного зростання їхньої міцності: міцність на 10,4 % є меншою, ніж в необроблених ниток.

Отже, ступінь ушкодження кератину, котрий визначається руйнуванням сольових, дисульфідних та водневих міжмолекулярних зв'язків і утворенням нових, не може вважатися єдиною причиною змін властивостей вовняних ниток після хімічного чищення і має розглядатися у комплексі з іншими структурними змінами.



1 – перхлоретилен; 2 – KWL; 3 – необроблені нитки.

Рисунок 3.10 – Залежність ступеня ушкодження кератину УК, від температури сушіння ниток.

У середовищі перхлоретилену за підвищених температур можуть відбуватися додаткові зшивання макромолекул кератину. На відміну від KWL, що має більший мольний об'єм, перхлоретилен потрапляє до аморфних зон і, ймовірно, діє на них також як пластифікатор, що призводить до ущільнення аморфних зон.

KWL є більш інертний розчинником, який менше впливає на структуру волокон у порівнянні з хлорованими розчинниками. Він меншою мірою знежирює волокна і менше проникає всередину волокон. Можливо, цим пояснюють достатньо високі значення показників міцності вовняних ниток, що оброблені в KWL. Ступінь ушкодження кератину ниток, що оброблені в KWL, у наших досліджах досягала достатньо високих значень, що, ймовірно, пояснюється значно довшою тривалістю сушіння, а також, ймовірно, тим, що KWL, з великим мольним об'ємом, при потраплянні за високої температури у волокно, руйнує частину Н-зв'язків, що спричиняє руйнування структур поверхневих шарів волокон.

Зміна гігроскопічності вовняних ниток після обробки у середовищі органічних розчинників та сушіння за різних температур опосередковано може вказувати на зміни у поверхневих шарах волокон і капілярно-пористій системі. Таким чином, обробка в KWL призводить до більшого зростання гігроскопічності ниток, ніж обробка в перхлоретилені. Це вказує на користь запропонованого вище пояснення впливу KWL на структуру вовняних ниток.

Однак, для ниток, які оброблені різними органічними розчинниками, екстремуми в змінах фізико-хімічних властивостей припадають на зовсім вузький інтервал температур від 40 до 60 °С. Ймовірно, ці температури є сприятливими для процесів максимальної сольватації молекулами неорганічних розчинників неполярних залишків амінокислот, внаслідок чого зростає рухливість структурних ланок макромолекул, яка призводить до часткової деструкції міжмолекулярних зв'язків.

За показниками ступеня ушкодження кератину ми розраховували енергію активації руйнівних процесів, які проходять у середовищах органічних розчинників за підвищених температур. Розрахунки проводили із використанням коефіцієнтів трансформації [59]. Енергію активації процесів, яка призводить до зменшення зшивання макромолекул визначили для інтервалу температур від 20 до 50 °С, тому що в процесі сушіння зразків за цих температур ступінь ушкодження кератину зростає.

Для розрахунків коефіцієнта трансформації ступінь ушкодження кератину за температури 40 °С приймався за стандартний. За температур 20 і 30 °С коефіцієнти трансформації  $K$  для перхлоретилену і KWL описані в рівняннях (3.9), (3.10) відповідно:

$$K_{20^{\circ}\text{C}} = (2,71 - 2,77) / (2,71 - 2,73) = 3,00,$$

$$K_{30^{\circ}\text{C}} = (2,71 - 2,77) / (2,71 - 2,74) = 2,00, \quad (3.9)$$

$$K_{20^{\circ}\text{C}} = (2,71 - 2,82) / (2,71 - 2,75) = 2,75,$$

$$K_{30^{\circ}\text{C}} = (2,71 - 2,77) / (2,71 - 2,78) = 0,86. \quad (3.10)$$

Для температурного інтервалу від 60 до 80 °С зниження ступеня ушкодження кератину розглядається як зростання ступеня зшивання порівняно із максимальним ушкодженням кератину, яке прийняли таким, що дорівнює нулю. Тоді коефіцієнти трансформації  $K$  для перхлоретилену і KWL описані в рівняннях (3.11), (3.12) відповідно:

$$K_{60^{\circ}\text{C}} = (0 - 0,086) / (0 - 0,026) = 3,31,$$

$$K_{70^{\circ}\text{C}} = (0 - 0,086) / (0 - 0,051) = 1,69, \quad (3.11)$$

$$K_{60^{\circ}\text{C}} = (0 - 0,026) / (0 - 0,006) = 4,33,$$

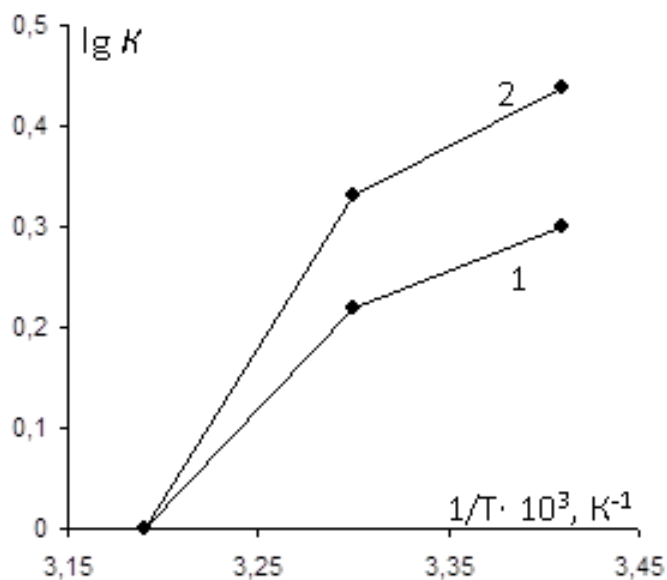
$$K_{70^{\circ}\text{C}} = (0 - 0,026) / (0 - 0,010) = 2,60. \quad (3.12)$$

Далі в координатах Ареніуса були побудовані графіки залежностей коефіцієнта трансформації  $K$  від температури  $T$ , що показано на рисунках 3.11 і 3.12. Як це видно з рисунка 3.11, точки не вкладаються у пряму, що вказує на складність процесів, котрі призводять до зниження ступеня зшивання за підвищення температури сушіння до 40–50 °С. Енергію активації процесу розраховали за тангенсом кута нахилу дотичних до кривої, утвореної на рисунку 3.11 за рівнянням (3.13) [59]:

$$E_{акт} = 8,314 \cdot 2,3 \cdot \text{tg } \alpha. \quad (3.13)$$

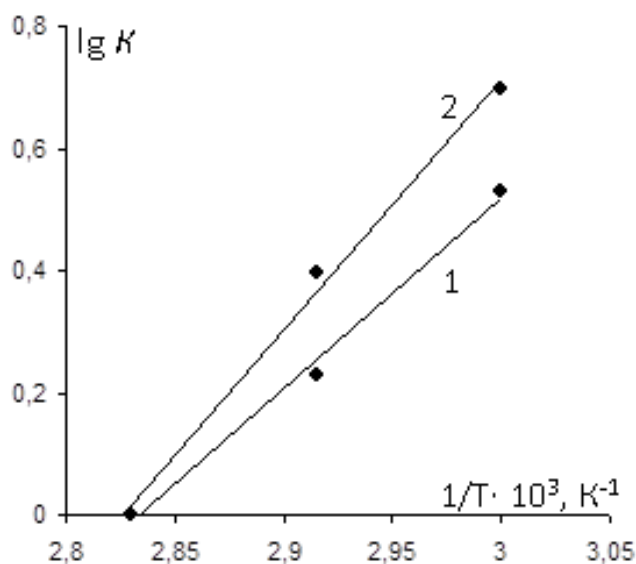
Використовуючи розраховані значення енергій активації, котрі можна

порівняти з енергією Н-зв'язків  $21,0\text{--}41,9\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ , можна зробити припущення, що за цих температур переважно відбувається процес руйнування Н-зв'язків поміж макромолекулами кератину.



1 – перхлоретилен; 2 – KWL.

Рисунок 3.11 – Залежність коефіцієнта трансформації від температури за ступенем ушкодження кератину



1 – перхлоретилен; 2 – KWL.

Рисунок 3.12 – Залежність коефіцієнта трансформації від температури за ступенем зшивання кератину:

При підвищенні температури сушіння від 50 до 80 °С величина ступеня ушкодження кератину починає зменшуватися, що, можливо, пояснюється переважним перебігом процесів зшивання за даних температур сушіння зразків. Енергії активації цих процесів для вовняних ниток, які оброблялись в середовищі перхлоретилену становить 55,8 кДж·моль<sup>-1</sup>, а для ниток, котрі оброблялись в середовищі KWL – 84 кДж·моль<sup>-1</sup>.

За даними, енергія активації процесів, котрі проходять у вовняних волокнах під впливом розчинників, котру визначали за величиною зміни стійкості волокон до стирання за різних температур після обробки у середовищі органічних розчинників, становила 42– 63 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Слід зазначити, що у середовищі органічних розчинників, які використовують в хімічному чищенні, енергія активації руйнівних процесів наближається за значеннями до енергії активації процесу структурного старіння полімерів 40–80 кДж·моль<sup>-1</sup>, котрі пов'язані із вторинною кристалізацією і релаксацією напружень та деформацій, і також значно менша від енергії активації хімічного старіння полімерів 100–200 кДж·моль<sup>-1</sup>. Так, у середовищах органічних розчинників процеси хімічного старіння полімерів полегшуються.

Отже, нами встановлено, що підвищення температури при сушінні вовняних ниток до 50–60 °С після їхньої обробки в органічних розчинниках спричиняє падіння міцності цих ниток на величину від 8 до 13 %. За температур сушіння 70–80 °С міцність зразків ниток зменшується на величину від 6 до 11 %.

Гігроскопічність вовняних ниток за температур сушіння 50–60 °С збільшується на 2,4–3,8 %. За температур сушіння зразків ниток 70–80 °С їхня гігроскопічність зростає на 2,2 – 3,3 %.

Ступінь ушкодження кератину досягає максимуму при збільшенні температури сушіння до 50 °С, а при подальшому зростанні температури поступово знижується. Таким чином, ушкодження кератину в процесі сушіння зразків після обробки їх в органічних розчинниках є однією з

причин, яка призводить до зниження міцності ниток.

Показано, що найбільш чітко виражені зміни властивостей ниток спостерігаються за температур сушіння 50–60 °С. Значення енергій активації процесів, які проходять у середовищах органічних розчинників під час сушіння за температур 20–60 °С та температур 70–80 °С, є різними, що вказує на складність фізико-хімічних процесів, які відбуваються при сушінні зразків ниток, і дають підставу припустити, що за температур сушіння 70–80 °С поряд з деструкцією міжмолекулярних зв'язків проходять також процеси зшивання макромолекул.

Для дослідження можливості збільшення температури сушіння виробів з вовни у машинах хімічного чищення до 80 °С потрібно подальші дослідження впливу багаторазового хімічного чищення на властивості та структуру виробів з вовни проводити за температур сушіння 50 і 80 °С.

### 3.3 Дослідження вовняних ниток за допомогою методу інфрачервоної спектроскопії

Метод інфрачервоної спектроскопії дав змогу одержати дані про зміни, які проходять у вовняному матеріалі після його хімічного чищення в органічних розчинниках. Результати віднесення частот представлені в таблиці 3.5. Віднесення частот смуг поглинання у одержаних інфрачервоних спектрах проводилось відповідно до джерел [60–61]. Спектри поглинання зображені на рисунку 3.13.

В діапазоні частот від 3300 до 3500  $\text{cm}^{-1}$  можуть знаходитися смуги поглинання міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, незв'язаної NH-групи і фізично адсорбованої води. З урахуванням того, що головну участь в утворенні вторинної та третинної структур кератину беруть амідні групи, котрі утворюють внутрішньо- та міжмолекулярні Н-зв'язки, а також відсутність чіткого максимуму смуги на частоті 3420  $\text{cm}^{-1}$  – смуги поглинання внутрішньомолекулярних Н-зв'язків, робимо висновок, що

головний внесок в утворенням широкої смуги поглинання у спектральному діапазоні від 3300 до 3500  $\text{cm}^{-1}$  вносять також і Н-зв'язки обох типів.

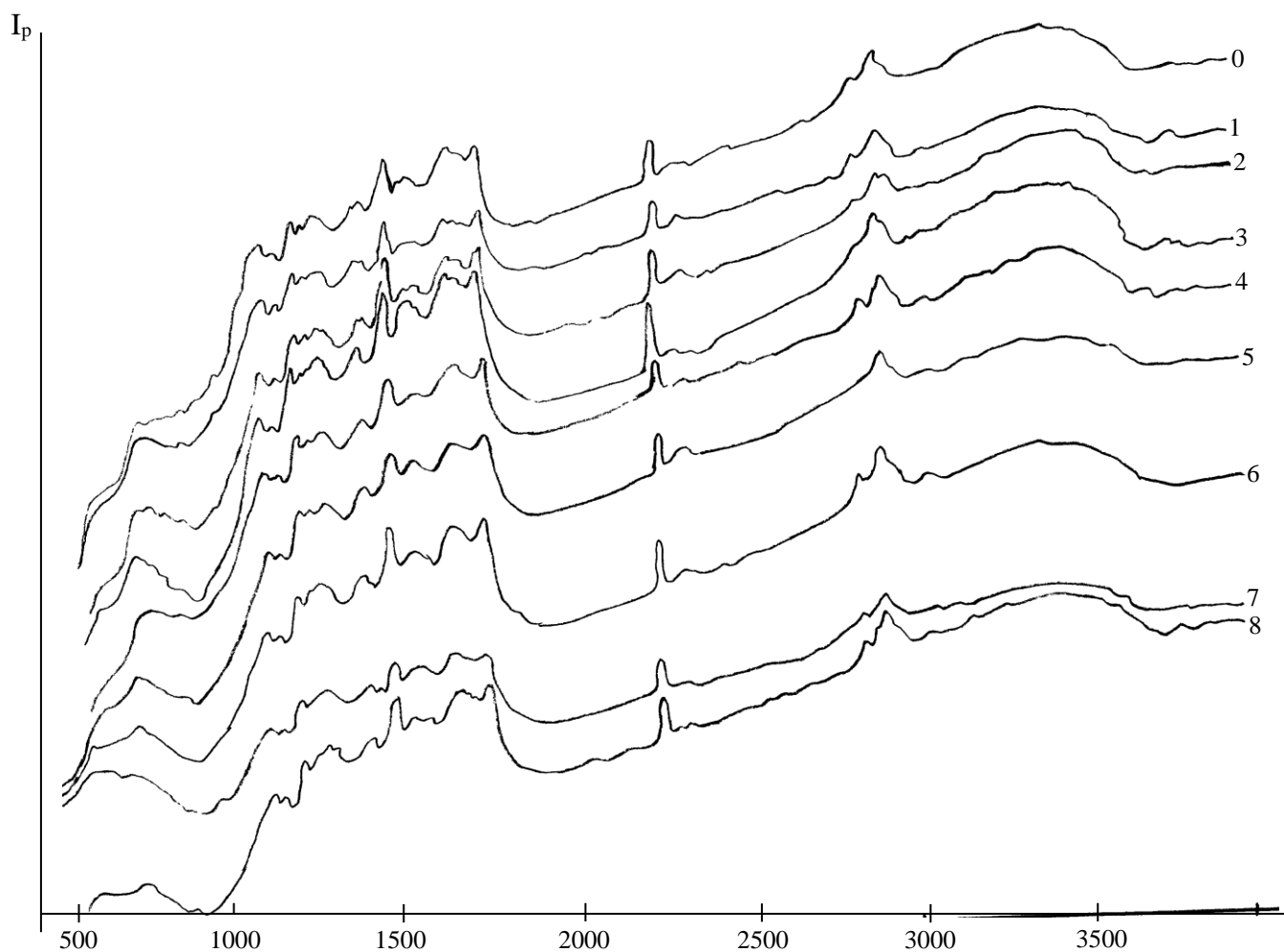
Як видно із наведених на рисунку 3.13 інфрачервоних спектрів вовни, у середовищі органічних розчинників за підвищених температур проходять зміни складу і структури волокон. При порівнянні спектрів видно, що найбільші зміни спостерігаються на спектральній ділянці із 1000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ :

Таблиця 3.5 – Віднесення частот смуг поглинання інфрачервоних спектрів вовняних ниток

Хвильове число $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Функціональні групи і характер їхніх коливань
2850, 2920	C–H валентні коливання
1370, 1450	C–H деформаційні коливання
1620	C=O валентні коливання амідної групи
1230	C–N валентні коливання амідної групи
1515	N–H деформаційні коливання амідної групи
1720	C=O валентні коливання карбоксильної групи
1060	S=O валентні коливання
700	C–S і C–S–C валентні коливання
520	SO <sub>2</sub> валентні коливання
3420	Н-зв'язки

зміни інтенсивності й положення максимумів в діапазоні 700  $\text{cm}^{-1}$  від не чітко вираженого максимуму для зразка 0, який відповідає вихідним необробленим ниткам до чіткого піка при 700  $\text{cm}^{-1}$  зразків 1–4. Це зразки, котрі були оброблені перхлоретиленом. Далі спостерігається поступовий зсув положення максимумів до 680  $\text{cm}^{-1}$  для зразків 5–6. Це зразки, які оброблені KWL та висушені за температури 50 °С. Для зразків 7–8 спостерігається утворення рівноцінних смуг поглинання на 680 і 520  $\text{cm}^{-1}$ . Це зразки, які оброблені в KWL та висушені за температури 80 °С. Ці зміни свідчать, що в оброблених органічними розчинниками нитках накопичуються продукти

термоокиснення цистеїну. При цьому ступінь окиснення продуктів цистеїну для ниток, що оброблені перхлоретиленом і KWL різний: в середовищі KWL утворюються більш окисненні продукти, що відповідає смузі поглинання груп  $\text{SO}_2$  при  $520\text{ см}^{-1}$ , що також підтверджується змінами інтенсивностей смуги  $\text{S=O}$  при  $1060\text{ см}^{-1}$ .



0 – необроблені; ПХЕ: 1 – 4 обробки / сушіння  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 – 10 обробок / сушіння  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; 3 – 4 обробки / сушіння  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; 4 – 10 обробок / сушіння  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; KWL: 5 – 4 обробки / сушіння  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; 6 – 10 обробок / сушіння  $50\text{ }^\circ\text{C}$ ; 7 – 4 обробки / сушіння  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; 8 – 10 обробок / сушіння  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

Рисунок 3.13 – інфрачервоні спектри вовняних ниток.

Як видно із наведених на рисунку 3.13 спектрів вовняних ниток у середовищі органічних розчинників за підвищених температур проходять зміни складу та структури волокон. При порівнянні спектрів видно, що максимальні зміни помітні в спектральному діапазоні від 1000 до 400  $\text{cm}^{-1}$ : зміни інтенсивностей і положення максимумів на ділянці 700  $\text{cm}^{-1}$  від не чітко вираженого максимуму для зразка необроблених ниток, 0, до чіткого піка 700  $\text{cm}^{-1}$  для зразків, що були оброблені ПХЕ, 1–4, із поступовим зсувом максимуму до  $\nu = 680 \text{ cm}^{-1}$  для зразків 5–6, що оброблені в KWL і висушені при 50 °C і утворенням однакових смуг поглинання при 680 та 520  $\text{cm}^{-1}$  для зразків 7–8, оброблених в KWL та висушених при 80 °C. Ці зміни свідчать про накопичення продуктів термоокиснення цистеїну у нитках, оброблених органічними розчинниками. При цьому ступінь окиснення продуктів цистеїну для ниток, що оброблені ПХЕ та KWL, різний: у середовищі KWL утворюються більш окиснені продукти, що видно зі смуги поглинання груп  $\text{SO}_2$  при 520  $\text{cm}^{-1}$ . Це припущення також підтверджується зміною інтенсивності смуг S=O при 1060  $\text{cm}^{-1}$ .

Такі висновки можна пояснити тим, що KWL має меншу проникаючу здатність усередину волокон, має менше значення коефіцієнту дифузії у порівнянні з перхлоретиленом, а також він є менш летким розчинником, що збільшує час сушіння, тому окиснення дисульфідних зв'язків у середовищі KWL проходить на поверхні волокон та макропор за більш тривалий час, ніж при контакті волокон із перхлоретиленом.

Відмінності у одержаних спектрах спостерігаються також в діапазоні частот від 3300 до 3500  $\text{cm}^{-1}$ . Зменшення інтенсивності поглинання цієї смуги відбувається для зразків: 1, 5, 7, що підтверджує припущення розпушення структури вовняних ниток на перших чотирьох циклах обробки і поступове ущільнення їхньої структури при подальших обробках.

У необроблених вовняних нитках смуги амідних груп мають частоти поглинання 1650 і 1550  $\text{cm}^{-1}$  відповідно, що характерне для  $\alpha$ -форми кератину. Зміщення максимумів цих смуг до частот 1620 і 1515  $\text{cm}^{-1}$  із

плечами 1640 і 1545  $\text{cm}^{-1}$  відповідно вказує на наявність обох форм кератину і у вихідних, і в оброблених зразках.

З аналізу інфрачервоних спектрів вовни видно, що в результаті обробок їх у середовищі органічних розчинників і наступного сушіння за підвищених температур зростає вміст продуктів окиснення цистеїну. Унаслідок цих процесів утворюються продукти із різним ступенем окиснення: S-монооксид і діоксид дисульфідів, сульфоксид і сульфон, сульфенова, сульфїнова і сульфонова або цистеїнова кислоти. При розщепленні C–S-зв'язку утворюються цистеїн-S-сульфенати, цистеїн-S-сульфінати, цистеїн-S-сульфонати та як кінцеві продукти – цистеїнова кислота й сульфати.

Отже, методом інфрачервоної спектроскопії показано, що одною із причин розпушення у структурі вовняних волокон після перших чотирьох циклів обробки є часткове руйнування H-зв'язків.

За температури сушіння 50 °C зменшується ступень зшивання макромолекул кератину, а за 80 °C одночасно із процесом руйнування міжмолекулярних зв'язків посилюються процеси зшивання макромолекул.

Обробки у середовищах органічних розчинників призводять до зростання продуктів окиснення цистеїну у поверхневих шарах для ниток, оброблених в KWL, і у всьому об'ємі волокна – для ниток, оброблених в перхлоретилені. Ці дані а також свідчать про термоокисні процеси в кератиновому ланцюгу.

## ВИСНОВКИ

В процесі виконання кваліфікаційної роботи були досліджені тепло- і масобмінні процеси хімічного чищення органічними розчинниками – перхлоретиленом і KWL, визначені сорбційні характеристики вовняних ниток по відношенню до цих розчинників, закономірності десорбції забруднень у процесі миття і кінетики сушіння ниток від перхлоретилену та KWL, а також були досліджені процеси термоокисної деструкції кератину вовни методом ІЧ-спектроскопії, а саме:

- сорбція органічних розчинників вовняними нитками є нормальною сорбцією Фіка і описується експоненціальною залежністю;

- оптимальна тривалість миття вовняних ниток у статичній ванні становить 7 хвилин, яка відповідає часу, протягом якого проходить максимальне видалення забруднень з матеріалів;

- з допомогою кінетичних кривих сушіння була визначена оптимальна тривалість сушіння вовняних ниток від органічних розчинників за температур 20, 40, 50 та 80 °C і розраховані рівняння залежності тривалості сушіння від температури;

- підвищення температури при сушінні вовняних ниток до 50–60 °C після їхньої обробки в органічних розчинниках спричиняє падіння міцності цих ниток на величину від 8 до 13 %. За температур сушіння 70–80 °C міцність зразків ниток зменшується на величину від 6 до 11 %;

- гігроскопічність вовняних ниток за температур сушіння 50–60 °C збільшується на 2,4–3,8 %; за температур сушіння зразків ниток 70–80 °C їхня гігроскопічність зростає на 2,2 – 3,3 %;

- ступінь ушкодження кератину досягає максимуму при збільшенні температури сушіння до 50 °C, а при подальшому зростанні температури поступово знижується. Таким чином, ушкодження кератину в процесі сушіння зразків після обробки їх в органічних розчинниках є однією з причин, яка призводить до зниження міцності ниток;

- найбільш чітко виражені зміни властивостей ниток спостерігаються за температур сушіння 50–60 °С. Значення енергій активації процесів, які проходять у середовищах органічних розчинників під час сушіння за температур 20–60 °С та температур 70–80 °С, є різними, що вказує на складність фізико-хімічних процесів, які відбуваються при сушінні зразків ниток, і дають підставу припустити, що за температур сушіння 70–80 °С поряд з деструкцією міжмолекулярних зв'язків проходять також процеси зшивання макромолекул;

- перхлоретилен має більшу проникаючу здатність всередину волокон, ніж KWL, чим пояснюється більший вплив перхлоретилену на зміни властивостей вовняних ниток у процесах хімічного чищення;

- встановлено, що на зміну властивостей та структурних характеристик вовняних ниток під час хімічного чищення в першу чергу впливає температура сушіння матеріалу: максимальні зміни фізико-механічних властивостей ниток з їхнім розпушенням спостерігаються при температурах сушіння 50–60 °С; при температурах сушіння 70–80 °С проходить ущільнення структури;

- обробки у середовищах органічних розчинників призводять до зростання продуктів окиснення цистеїну у поверхневих шарах для ниток, оброблених в KWL, і у всьому об'ємі волокна – для ниток, оброблених в перхлоретилені. Ці дані а також свідчать про термоокисні процеси в кератиновому ланцюгу.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Emma K Doyle, James W V Preston, Bruce A McGregor, Phil I Hynd, The science behind the wool industry. The importance and value of wool production from sheep, *Animal Frontiers*, Volume 11, Issue 2, March 2021, Pages 15–23.
2. A. Ormerod (2020) The Viability of Textile Manufacturing in Developed Economies in the New Millennium, *The Journal of The Textile Institute*, 91:3, 187-204.
3. Бубенщикова Г. Т. Хімічні методи удосконалення чищення текстильних виробів в органічних розчинниках / Г. Т. Бубенщикова, С. А. Карван // Матеріали міжнар. Наук. Конф. "Новітні технології в текстильній промисловості " (Хмельницький, 9-11 жовт. 2012 р. / за ред. проф. М. Є. Скиби. – Хмельницький, 2012. – С. 65-68.
4. T.A Nguyen (2013), "Textile Materials: Fibers and Yarns", Vietnam National University, HCMC, Vietnam, IBBN: 5064092419596
5. Nani, M., Avram, D., & Lupu, I. G. (2023). Ecological method of wool washing. *Annals of the University of Oradea. Fascicle of Textiles, Leatherwork*, 24(2).
6. Wang, H., Couture, S., & Bédard, J. (2022, July). Watersaving Cleaning Processing of Sheep Wool and Eco-friendly Extraction of Lanolin. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 1048, No. 1, p. 012004). IOP Publishing.
7. Allafi, F. A. S., Hossain, M. S., Ab Kadir, M. O., Shaah, M. A. H., Lalung, J., & Ahmad, M. I. (2021). Waterless processing of sheep wool fiber in textile industry with supercritical CO<sub>2</sub>: Potential and challenges. *Journal of cleaner production*, 285, 124819.
8. Allafi, F. A., Hossain, M. S., Shaah, M., Lalung, J., Ab Kadir, M. O., & Ahmad, M. I. (2022). A review on characterization of sheep wool impurities and

existing techniques of cleaning: industrial and environmental challenges. *Journal of Natural Fibers*, 19(14), 8669-8687.

9. Kryder-Reid, E., Dwyer, O., & Filippelli, G. (2023). Dirty Laundry: The Toxic Heritage of Dry Cleaning in Indianapolis, Indiana. *Toxic Heritage: Legacies, Futures, and Environmental Injustice*, 137.

10. Borah, M. P., Kalita, B. B., Jose, S., & Baruah, S. (2023). Fabrication of hydrophobic surface on eri silk/wool fabric using nano silica extracted from rice husk. *Silicon*, 1-8.

11. Бубенщикова Г. Т. Вплив процесів хімічного чищення на мікроструктуру вовняних матеріалів / Г. Т. Бубенщикова, О. С. Єжевська // Сучасні технології в легкій промисловості та сервісі : зб. тез доп. Всеукр. наук.-практ. конф. за участю інозем. вчен., 18–19 трав. 2011 р. – Хмельницький, 2011. – С. 52-53.

12. Глубіш П.А. Хімічна технологія текстильних матеріалів (Завершальне оброблення) : [навч. посібник] / Глубіш П.А. – К. : Арістей, 2016. – 304 с.

13. Карван С. А. Аналіз ефективності використання розчинників для хімічного чищення. Взаємозв'язок між властивостями, параметрами розчинності і полярності розчинників / С. А. Карван // Вісн. Хмельниц. нац. ун-ту. Техн. науки. – 2011. – № 4. – С. 138-147.

14. Makinson K. R. *Shrinkproofing of Wool* / K. R. Makinson “Marcel Dekker Inc.” New York, Basel, 2019. – 86 p.

15. Bradbury J. H. *Structure and Chemistry of Keratin Fibers* / J. H. Bradbury // *Advan. Protein Chem.*, 2013. – V. 27. – P. 111–121.

16. Bradbury J. H. *The Theory of Shrinkproofing of Wool. Part IV. Electron and Light Microscopy of Polyglycine on the Fibers* // J. H. Bradbury, G. E. Rogers // *Text. Res. J.* – 1963. – V. 33. – № 4. – P. 452–458.

17. Карван, С. А. Сучасний стан і перспективи розвитку текст. пром. України / С. А. Карван // Сучасні технології в легкій промисловості та сервісі

: зб. тез доп. Всеукр. наук.-практ. конф. за участю інозем. вчен., 18–19 трав. 2011 р. – Хмельницький, 2011. – С. 6-7.

18. Proclamation 3<sup>th</sup> Intern. Wool Textile Research Conference, Berkeley, Calif., 2011. – № 18. – P. 45,743–756.

19. Fraser R. D. The structure of the Wool Fiber / R. D. Fraser, F. G. Lennox // Text. J. of Australia. – 1962.–V. 37.– № 1.– P. 120–123.

20. Kulkarni V. G. Studies of Some Wool Components: Skin Flakes, Cuticle and Cell Membrane Material / V.G. Kulkarni, H. Baumann // Text. Res. J. – 1980. – V. 50. – №1. – P.6–9.

21. Li, K., & Xue, W. (2023). Res. on Mechanism, Properties, and Application of Oxidized–Stretched Wool Fiber. *Fibers and Polymers*, 24(1), 131-141.

22. Guo, S., Shi, J., Wang, H., & Zhu, P. (2023). Facile fabrication of efficient flame retardant-modified wool fabrics with antibacterial properties by zinc-based coating. *Thermochimica Acta*, 724, 179488.

23. Borah, M. P., Kalita, B. B., Jose, S., & Baruah, S. (2023). Fabrication of hydrophobic surface on eri silk/wool fabric using nano silica extracted from rice husk. *Silicon*, 1-8.

24. Chemistry of Natural Protein Fibers. Ed. Asquith R.S. "Plenum Press", New York, London, 2017. – p. 199.

25. Стапай П. Сірковмісні сполуки вовни та їх роль у процесах росту вовни та формуванні фізико-хімічних властивостей волокон / П. Стапай, Н. Стахів, О. Смолянінова, О. Грабовська, О. Тютюнник // Наукові праці Національного університету харчових технологій. – 2021. – 27(5):21-32.

26. Belhaj Rhouma, A., Campagne, C., Massika Behary, N., François, S., Lanceron, C., & Vieillard, J. (2023). Multifunctionalization and Increased Lifespan of a Worsted Wool Fabric. *Coatings*, 13(4), 736.

27. Hearle John. Physical structure and fibre properties / Woodhead Publishing Series in Textiles, 2011, p. 199-234

28. Колоїдна хімія : підручник / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова; за ред. проф. М. О. Мчедлова-Петросяна. – 2-ге вид., випр. і доп. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 500 с.

29. Акбулатов С., Булатов, Р. Експериментальна полімерна механохімія та її інтерпретаційні основи. *Chem. фіз. Chem.* 2017 , 18 , 1422–1450.

30. S. Benltoufa, F. Fayala, and S. BenNasrallah, 2018 “Capillary Rise in Macro and Micro Pores of Jersey Knitting Structure,” *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 3, no. 3, p. 155892500800300.

31. Sueo Kawabata, Masako Niwa, Yoshihiro Yamashita. Recent developments in the evaluation technology of fiber and textiles: Toward the engineered design of textile performance // *Journal of applied Polymer Science*. – 2008. – 83 (3). – p. 687–702.

32. Curling S. Wool Fiber Reinforced Polymer Composites / S. Curling, G. Ormondroyd // *The Textile Institute Book Series. Moisture interactions of wool and wool-based composites*. – 2022, p. 319-336.

33. Włoshovicz D., Eder M. Effects of trichlorethylene and tetrachlorethylene on the fine structure of wool.// *J. Thermal Analyse*, 2013. – V. 26. – № 2. – P. 225 – 232.

34. Kataiska M., Cienievska M. Niektore aspekty zmian struktury nadmolekularney wełny pod wpływem działania trey-icztechloroetylena // *Prace institute wlokiennitwa*, 2016. – V. 26. – P. 49 – 70.

35. Sorption behavior of water vapor on wool and descaled wool fibers / Gocho Hiromi, Nakagima Toshinari // *Sen-i gakkaiishi.-Fiber*. – 2014. – V 50. – № 7. – P. 321 – 324.

36. Nissan A. H., Hunger G. K., Sternstein S. S. – In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. – N. Y.: John Wilye & Sons, 2016. – V. 3. – P. 131 – 226.

37. Zaikov G. Degradation of polymers in aggressive media. Kinetic approach / G. Zaikov, M. Artsis // *Chemistry & chemical technology*. Vol. – 3, No. – 1, 2019. – 29–40.

38. Фізико-хімія полімерів : підруч. / Л. Д. Масленнікова, С. В. Іванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2019. – 312 с.

39. Moroz Richard and Roever Eva. "A New Approach to Systematic Dry Cleaning with Technical Devices" *Restaurator. International Journal for the Preservation of Library and Archival Material*, vol. 14, no. 3, 2013, pp. 172-187.

40. Sawpan A. Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres / A. Sawpan, Kim L. Pickering, Alan Fernyhough // Vol. 42(8). – 2011, p. 888-895.

41. Phelps E., Lund L., Norton H. Chemical changes in wool resulting from wear and cleaning // *Am. Dyestuff Reported*, 2020. – V. 39. – № 6. – P. 177 – 181.

42. Knoff G. Etude preliminaire concernant la tainture en milieu solvent // *Annales scientifiaves textiles belyes*, 1972. – V. 20.– № 4. – P. 7 – 24.

43. Кънчев К. Исследования относительно прането на вълна с органички растворители // *Текстилна промишленост* – 2014. – № 29( 6.). – С. 280 – 283.

44. Weclawowicz M., Einfflub organicher sungsmittel auf die Structur und die Eigenschaften der Wool // *Textilpraxis international*. – 2014. – V. 29(8). – P. 1065–1068.

45. Weclawowicz M., Morowicz Y. Zmiana struktury własciwosci fizycznych wlokien pod wpływem tractowania rozpuszczalnikami organicznymi // *Prace institutu włokienmietwo*. – 2012. – V. 22. – P. 79 – 126.

46. Kubacki Z., Weclawowicz M. Zmiana mikropowierzchni włokien pod wpływem dzialoma rozpuszczalnikow organicznych // *Prace institutu włokien*. – 2012. – V. 22. – P. 13 – 25.

47. Rippon J. A., Leeder J. D. The effect of treatment with perchloroethylene on an abrasion resistance of wool fabrics // J. Soc. Dyere and Color. – 2016. – V. 102 – № 5–6. – P. 171–176.

48. Cafarella V. A., Cornell H. J., Rivett D. E. Solvent pretreatments of wool and their effect on shrikproofing and the rate of dye uptake // J. Soc. Dyere and Color. – 2018. – V. 104 – № 1. – P. 22 – 27.

49. Mansour M. P., Cornell H. J., Holt L. A., Rivett D. E. The effect of solvent extraction on hydrothermal and alkaline stability of wool // J. Text. Inst. – 2019. – V. – 81. – № 2. – P. 261–267.

50. Фізико-хімія полімерів : підруч. / Л. Д. Масленнікова, С. В. Іванов, Ф. Г. Фабуляк, З. В. Грушак. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ–друк», 2019. – 312 с.

51. Глубіш П. А. Хімічна технологія текстильних матеріалів (Завершальне оброблення) : [навчальний посібник] / Глубіш П. А. – К. : Арістей, 2016. – 304 с.

52. Федорова А. Ф. Лабораторний практикум з технології хімічного чищення та колорування / Федорова А. Ф., Міщенко А. В. – К.: Либідь, 2017. – 336 с.

53. Naghi A. K. Heat and Mass Transfer in Textiles / A. K.Naghi // WSEASISBN: 978-1-61804-025-1, 2011. – 122 p.

54. Практикум з аналітичної хімії : навч.посіб. для студ.вищ.навч.закл. / В. В. Болотов, Ю. В. Сич, О. М. Свечнікова та ін.; за заг.ред. В. В. Болотова – Х.: Вид-во НФаУ: Золоті сторінки, 2013. – 240 с.

55. Методичні вказівки до виконання розрахункових завдань «Методи планування експерименту в хімічній технології» за курсами математичного та комп'ютерного моделювання для студентів хімічних спеціальностей усіх форм навчання / уклад. Т. Г. Бабак, О.А. Голубкіна, Є.Д. Пономаренко. – Харків : НТУ «ХП», 2017. – 72 с.

56. Основи текстильного матеріалознавства: підручник для студ. вищих навч. закладів / Н. П. Супрун, Ю. С. Шустов. – К. : КНУТД, 2011. – 293 с.

57. AS Mujumdar. Handbook of Industrial Drying, 2nd ed, New York: Marcel Dekker, 2015, – 199. p.

58. J. Romero-Sanchez, R. Martinez-Vilchez, C. Galvez-Zarate and C. Raymundo-Ibañez, "Process management model in dry cleaning and fabric finishes applying Lean Manufacturing and Kaizen matrix for the textile sector," *2019 IEEE 39th Central America and Panama Convention (CONCAPAN XXXIX)*, Guatemala City, Guatemala, 2019, pp. 1-6,

59. Хімічна кінетика та масообмін: навчальний посібник / В. В. Калінчак, О. С. Черненко – Одеса: Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, 2017. – 185 с.

60. Прикладна ІЧ-спектроскопія : навч. Посіб. для студ. вищ. навч. закл. / В. П. Черних, Л. А. Шемчук, С. В. Власов та ін.; за ред. чл.-кор. НАН України В. П. Черних. – Х. : НФаУ, 2014. – 152 с.

61. Новіков О. І. Фізичні методи дослідження речовини : навч. посіб. / О. І. Новіков, А. О. Дорошенко, С. Ю. Петрухін. – Х. : ФВП НТУ «ХП», 2013. – 336 с.