

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

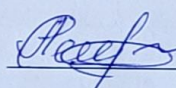
КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Дослідження впливу багаторазових обробок «миття-сушіння»
на вовняні матеріали

Рівень вищої освіти – другий магістерський
Галузь знань 16 – «Хімічна інженерія та біоінженерія»
Спеціальність 161 – «Хімічні технології та інженерія»
Освітня програма – «Хімічні технології та інженерія»

KPMXTI.2023152.01.02.00

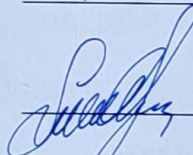
Виконала: студентка 2 курсу
група ХТІм-23-1

 Анастасія ГЕНЕРАЛЮК

Керівник: кандидат техн. наук, доцент


 Ганна ТКАЧУК

Нормоконтролер

 Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ

До захисту допускаю:

Зав. кафедри хімії та хімічної інженерії

 Ольга ПАРАСКА

19 грудня 2024 р.

Хмельницький, 2024

РЕФЕРАТ

Дослідження впливу багаторазових обробок «миття-сушіння» на вовняні матеріали.
Генералюк А. Ю. Науковий керівник Ткачук Г. С.

Робота містить 74 с., 11 рисунків, 6 таблиць, 59 джерел.

Ключові слова: БАГАТОРАЗОВІ ОБРОБКИ, ВОВНЯНІ МАТЕРІАЛИ, МИТТЯ – СУШІННЯ, ОРГАНІЧНІ РОЗЧИННИКИ, ПЕРХЛОРЕТИЛЕН, ХІМІЧНЕ ЧИЩЕННЯ.

Мета роботи – комплексне дослідження впливу багаторазових обробок миття – сушіння у середовищі органічних розчинників на властивості вовняних текстильних матеріалів.

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

Предмет дослідження – вовняні текстильні нитки.

Методи дослідження – теоретичні й експериментальні: аналіз джерел науково-технічної інформації, методи математичної статистики, механічні, фізико-хімічні методи: гравіметричний, титриметричний, рентгеноструктурний аналіз.

Кваліфікаційна робота виконана в Хмельницькому національному університеті на базі кафедри хімії та хімічної інженерії у відповідності з положеннями Закону України № 3534-IX «Про внесення змін до деяких законів України щодо пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки та інноваційної діяльності» (ВВР), 2024, № 3, ст. 21.

Проведений аналіз джерел науково технічної інформації відповідно до теми роботи, сформульовані мета та завдання, визначені методи дослідження та вибрані відповідні методики. В результаті проведення експериментальної роботи та обробки експериментальних даних було встановлено, що зростання кількості циклів обробок «миття – сушіння» вовняних ниток у середовищі органічних розчинників перхлоретилену та Soltrol при підвищених температурах сушіння призводить до змін їхньої структури, а також механічних та фізико-хімічних властивостей.

Одержані результати кваліфікаційної роботи можуть бути використані для встановлення режимів хімічного чищення, які зменшують інтенсивність перебігу руйнівних процесів вовняних виробів під час їхньої обробки, а також продовжують термін експлуатації цих виробів.

19 грудня 2024 р.

Анастасія ГЕНЕРАЛЮК

ЗМІСТ

Скорочення та умовні позначки	4
Вступ	5
1 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ.....	10
1.1 Будова та хімічний склад вовни	10
1.2 Вплив багаторазових обробок миття – сушіння на структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів	13
1.3 Зміна властивостей вовняних текстильних матеріалів під впливом зовнішніх чинників	19
2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	30
2.1 Матеріали і реактиви.....	30
2.2 Методи досліджень.....	35
3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	43
3.1 Вплив багаторазових обробок миття – сушіння на механічні та геометричні властивості вовняних текстильних матеріалів	43
3.2 Гігроскопічні властивості вовняних ниток при багаторазових обробках у середовищі органічних розчинників	49
3.3 Вплив багаторазових обробок миття – сушіння на склад і структуру вовняних текстильних матеріалів	57
Висновки.....	67
Перелік джерел посилання.....	69

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

<i>pH</i>	Водневий показник
РСА	Рентгеноструктурний аналіз
ПХЕ	Перхлоретилен
ТХЕ	Тетрахлоретилен

ВСТУП

Хімічне чищення бере свій початок ще з XIX століття, за цей довгий час розвивається і, як і раніше, так і зараз посідає важливе місце у сфері послуг. Однак, сьогоденні економічні реалії України, зумовлені військовою ситуацією, поставили перед галуззю хімічного чищення нові виклики. Зростання цін на органічні розчинники та на енергоносії та змушує підприємства шукати ефективні та економічні способи чищення текстилю.

Вовняні вироби, завдяки своїм споживацьким властивостям, користуються стабільним попитом на ринку. Проте їхня висока вартість та вибагливість щодо догляду вимагають професійного хімічного чищення.

До підприємств хімічного чищення потрапляє широкий асортимент текстильних виробів, які відрізняються за призначенням, складом і способом виготовлення. Понад 95 % замовлень на чищення становить верхній одяг, лише 5 % – домашній текстиль. Волокнистий склад цих виробів – чиста вовна або змішані волокна. Вовна, завдяки своїм унікальним гігієнічним, теплоізоляційним, естетичним властивостям, незамінна для виробництва верхнього осінньо-зимового одягу. Незважаючи на високу вартість як вовняної сировини, так і готової продукції, та її відносно невелику частку 5 % в загальному світовому виробництві пряжі, вовняні текстильні вироби, завдяки своїй високій якості та престижності, користуються стабільним попитом [1].

Крім того, на міжнародному і вітчизняному ринку спостерігається тенденція до підвищення цін на вовну, особливо на тонкі її сорти [2].

На підприємствах з переробки вовни в Україні використовують як вітчизняну вовну, так і імпортовану. Вітчизняна вовна має невисоку якість та малі обсяги виробництва [3]. Однак на ринку вовняних виробів існують якісні і дорогі вироби з вовни, які потребують дбайливого професійного догляду, оскільки при неправильному догляді такі вироби кошлатяться, зсідуються, втрачають форму і товарний вигляд.

Отже питання збереження зовнішнього вигляду виробів з вовни, їхніх споживчих властивостей, збільшення терміну експлуатації, безпека для здоров'я цих виробів є актуальним, і актуальність лише зростає у зв'язку з ростом попиту споживачів і невпинним розширенням ринку текстильних виробів з вовни.

Шляхи вирішення цього питання полягають у запровадження таких технологій хімічного чищення виробів з вовни, які вирішують протилежні завдання: з одного боку, видаляють забруднення, з іншого – зберігають товарні й експлуатаційні властивості виробів, а саме, світлостійкість, водовідштовхування, стійкість до кошлатення і стирання, зовнішній вигляд, безпека тощо [1].

Сучасні тенденції розвитку технологій хімічного чищення мають наступні напрямки:

- розробка енергозберігаючих машин, які працюють на тетрахлоретилені і удосконалення технологій чищення в середовищі тетрахлоретилену;
- повернення до використання вуглеводневих органічних розчинників і розробка сучасного обладнання до цих технологій;
- розвиток напрямку акватехнологій;
- розробка обладнання, що працює зі скрапленим вуглекислим газом;
- розвиток екотехнологій і використання силіконових екологічних розчинників Intense, Sensene, тощо.

Кожен з цих напрямів має як сильні, так і слабкі сторони. До прикладу, акватехнології у порівнянні з технологіями сухого чищення, є більш екологічно чисті, проте вони не підходять для усього асортименту, зокрема, для виробів з чистої вовни. Ці технології потребують більшої кількості, отже і вартості обладнання: миття й сушіння в різних машинах, вони є більш працемісткі, широке їх застосування може негативно вплинути на стан стічних вод [2].

Вуглеводневі розчинники володіють меншою мийною здатністю порівняно з перхлоретиленом, меншою мірою екстрагують природні жири з вовняних матеріалів, тому з метою дбайливого чищення їх здебільшого використовують для обробки виробів з натуральної і штучної шкіри, а також хутра.

Скраплений вуглекислий газ застосовується як розчинник хімічного чищення з певними пересторогами фахівців, оскільки процес проходить під високим тиском у спеціальному дорогому обладнанні, котре ще й складне в експлуатації.

Незважаючи на існуючі недоліки перхлоретилену як розчинника, він як раніше, так і сьогодні, залишається основним розчинником хімічного чищення завдяки універсальності, багатофункціональності, високій мийній здатності, невисокій вартості [3].

В Україні в основному як обладнання підприємств хімічного чищення використовують машини імпортного виробництва Renzacci, Realstar, Fibramatic Progress 4U 30, тощо, які працюють з розчинником перхлоретиленом. Тому вдосконалення процесів хімічного чищення в перхлоретилені, комплексне дослідження процесів, які відбуваються з вовняними текстильними виробами в машинах хімічного чищення, вдосконалення існуючих технологій, методів і методик в напрямку скорочення найбільш енергоємних і тривалих процесів миття і сушіння, зниження вартості всього циклу чищення із збереженням споживчих властивостей виробів, запровадження нових якісних послуг сфери хімічного чищення мають сьогодні важливе значення для цієї сфери сервісу клієнтів.

Завдання вдосконалення технологій хімічного чищення можливо розв'язати лише шляхом комплексного дослідження впливу механічних та фізико-хімічних чинників миття – сушіння на зношення, структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів, а саме, являє практичний інтерес дослідження впливу середовища органічних розчинників на структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів.

Актуальність роботи: постійно зростаючий попит споживачів на високоякісні вироби з вовни стикається викликами, пов'язаними із зростанням вартості вовняної сировини в умовах економічної і військової нестабільності. Тому така оптимізація процесів хімічного чищення, яка має на меті продовження терміну служби вовняних виробів і збереження їхніх споживчих властивостей за доступними цінами, є актуальним завданням сфери обслуговування споживачів. Оскільки основними процесами хімічного чищення є миття в середовищі органічних розчинників та сушіння, комплексні дослідження, спрямовані на вивчення цих процесів, є актуальними.

Кваліфікаційна робота виконана в Хмельницькому національному університеті на базі кафедри хімії та хімічної інженерії, у відповідності з положеннями Закону України № 3534-IX «Про внесення змін до деяких законів України щодо пріоритетних напрямів розвитку науки і техніки та інноваційної діяльності» (ВВР), 2024, № 3, ст. 21).

Мета роботи – комплексне дослідження впливу багаторазових обробок миття – сушіння у середовищі органічних розчинників на властивості вовняних текстильних матеріалів.

Для досягнення мети кваліфікаційної роботи потрібно вирішити наступні задачі і встановити як впливають багаторазові обробки миття – сушіння на:

- міцність вовняних ниток;
- гігроскопічні властивості вовняних ниток;
- ступінь кристалічності вовняних волокон;
- ступінь зшивки макромолекул кератину та термоокисну деструкцію;
- на вміст жирних речовин у вовняних нитках.

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

Предмет дослідження – вовняні текстильні нитки.

Методи дослідження – теоретичні й експериментальні: аналіз джерел науково-технічної інформації, методи математичної статистики, механічні, фізико-хімічні: гравіметричний, титриметричний, рентгеноструктурний аналіз.

Результати роботи: був проведений аналіз джерел науково технічної інформації відповідно до теми роботи, сформульовані мета та завдання, визначені методи дослідження та вибрані відповідні методики. В результаті проведення експериментальної роботи та обробки експериментальних даних було встановлено, що зростання кількості циклів обробок «миття – сушіння» вовняних ниток у середовищі органічних розчинників перхлоретилен та Soltrol при підвищених температурах сушіння призводить до змін їхньої структури, а також механічних та фізико-хімічних властивостей, а саме.

Практичне значення результатів роботи: одержані результати кваліфікаційної роботи можуть бути використані для встановлення режимів хімічного чищення, які зменшують інтенсивність перебігу руйнівних процесів вовняних виробів під час їхньої обробки, а також продовжують термін експлуатації цих виробів.

Особистий внесок здобувачки: проведений аналіз вітчизняних та зарубіжних джерел науково-технічної інформації за темою хімічного чищення, досліджені сучасні технології хімічного чищення, вибрані основні матеріали і обладнання, методи та методики дослідження. Виконаний лабораторний експеримент, проведена статистична обробка експериментальних даних, сформульовані висновки, оформлена кваліфікаційна робота та презентаційні матеріали до її захисту.

Апробація результатів роботи: результати кваліфікаційної роботи були заслухані й обговорені на Науково-технічній конференції студентів і молодих вчених ХНУ у травні 2024 року, м. Хмельницький.

1 АНАЛІЗ ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

1.1 Будова та хімічний склад вовни

Щоб досягнути мети цієї кваліфікаційної роботи, потрібно зібрати та впорядкувати наукову інформацію про процеси, які проходять при хімічному чищенні вовняних виробів. Цей аналіз слід розпочати з відомостей, присвячених питанню, що являє собою вовна, волокна вовни, з яких виробляють нитки та тканини, з яких далі продукують різноманітні швейні та трикотажні вироби.

Отже, вовна є тонкою довгою шерстю тварин, яку використовують в текстильній промисловості у якості сировини для виготовлення вовняних тканин. Найпоширеніша в світі овеча вовна. Термін «вовна» означає саме вовну овець чи ягнят. Вовна складається з волокон. Вовняні волокна значною мірою складаються з білка кератину і мають характерну лускату поверхню.

Вовняні волокна мають складну клітинну і морфологічну будову. Основні морфологічні складові вовняного волокна – цибулина, корінь та стрижень [4].

Гістологічний рівень структури вовняних волокон є складним. Вовняні волокна, на відміну від інших типів природних волокон, побудовані з великої кількості клітин, які є окремими і відрізняються між собою за властивостями, складом, формою і розміром тощо. З кожного з типів клітин утворюється окремий структурний шар волокна вовни. Волокна мериносової тонкої вовни складаються лише із двох шарів: зовнішньої кутикули або лусочкового шару та внутрішнього кортексу або коркового шару. В інших видах вовняних волокон наявний третій серцевинний шар [4].

Протягом останнього десятиріччя провідні науковці приділили значну увагу питанням дослідження будови кутикули вовни, тому що стан поверхні вовняного волокна та її властивості впливають на режими, за яких проводяться технологічні процеси, такі як валяння, промивання, колорування, хімічне чищення тощо.

Маса кутикули вовняних волокон становить 10 % від загальної маси. Лусочковий шар складається з клітин пласкої форми у вигляді луски, які розміщені на поверхні волокна так щільно, що їхні краї частково перекривають лусочки ряду, який розташований вище. Краї лусочок зорієнтовані до верхівки волокон вовни.

Відповідно до даних методів електронної мікроскопії, в мериносовому волокні товщина кутикули коливається від 0,6 мкм до 1,5 мкм. Причому з опуклого боку завитка волокна клітини розташовані одним шаром і лише незначною мірою перекривають одна одну. З увігнутого боку завитка клітини розміщені в один-два шари і більшим ступенем перекривання [5].

Між справжніми краями лусочок кутикули містяться так звані фальшиві краї. Сама кутикула складається з трьох шарів: епікутикули, ендокуютикули та екзокутикули. Епікутикула представляє з себе тонкий поверхневий шар, який займає лише 0,22 % від маси усього волокна і виконує роль мембрани клітини кутикули. Епікутикула має доволі високу стійкість щодо дії окисників, відновників та кислот [5].

Клітини самої кутикули складаються з двох шарів: екзокутикули та ендокуютикули. За даними електронної мікроскопії, екзокутикула знаходиться під епікутикулою шаром товщиною близько 0,3 мкм паралельно до лусочок [6]. Екзокутикула це білок, який має значну гідрофобність, високий вміст сірки, та як наслідок значний ступінь зшивання поліпептидних ланцюгів. Ці особливості екзокутикули дають змогу припустити, що вона слугує перешкодою дифузії великих молекул усередину вовняного волокна.

Відразу під шаром з екзокутикулою розміщений шар ендокуютикули. Автори вважають, що ендокуютикула є шаром некератинових залишків цитоплазми, і що вона за будовою ідентична до міжмакрофібрилярного матеріалу кортексу. Товщина ендокуютикули становить близько 0,30 мкм. Ендокуютикула гідрофільна і розчинна в кислотах, не стійка до впливу ферментів, містить менше цистину, ніж екзокутикула [6].

Кортекс розташований безпосередньо під кутикулою та є основною

масою волокна. Корковий шар складають веретеноподібні клітини довжиною від 50 мкм до 100 мкм та шириною від 3 до 6 мкм [6] та вкриті клітинними мембранами.

Клітина кортексу побудована з допомогою макрофібрил діаметром від 0,05 мкм до 0,20 мкм, проте різної довжини, яка відповідає довжині клітини [6]. Об'єм між макрофібрилами займає матриця, яка є речовиною некератинового походження. Склад матриці аналогічний зі складом ендокутікули.

Сам кортекс побудований з неоднорідних клітини, де з одного боку є щільне упакування макрофібрил, між якими розміщені тонкі прошарки міжмакрофібрилярної речовини. Ця частина коркового шару є ортокортексом. Клітини іншого типу мають великі прошарки з міжмакрофібрилярною речовиною між макрофібрилами, а залишки ядер цих клітин мають великий розмір [6]. Це шар паракортексу.

Шар паракортексу порівняно із ортокортексом має особливості, такі як більший вміст діамінокислот, цистину, понижену хімічну активність і підвищену стійкість до дії ферментів і хімічних реагентів, здатність набрякати. Паракортекс та ортокортекс відрізняються між собою відношенням до фізико-механічних дій. Так, паракортекс має швидке й повне розтягування під дією навантажень і наступне скорочення після зняття навантаження [7].

Макрофібрили ортоклітин та параклітин кортексу вовни складаються з мікрофібрил, проміжки між якими заповнює міжмакрофібрилярна речовина. Діаметр мікрофібрил в середньому становить від 7,0 нм до 7,5 нм. Самі ж мікрофібрили збудовані з протофібрил. В побудові мікрофібрили задіяні одинадцять протофібрил, дев'ять з них розміщені зовнішнім кільцем радіусом 2,8 нм, а дві фібрили перебувають всередині кільця [7]. Протофібрили являють собою дві-три скручені між собою α -спіралі з діаметром біля 2,0 нм.

Шар серцевини мають волокна лише грубої вовни, де вміст клітин

серцевини сягає 15 %. Клітинний каркас серцевини складається з білків, подібних до білків мікрофібрил кортексу. Проте в серцевині мікрофібрили зорієнтовані у напрямку поперечних стінок клітин. Основний каркас серцевини має прилеглі оболонки, які складаються з аморфного білка. В центрі оболонок містяться порожнини з повітрям [7].

1.2 Вплив багаторазових обробок миття – сушіння на структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів

Обов'язковою стадією хімічного чищення вовняних виробів є миття. Миття проходить швидко, а сам контакт вовняних виробів з органічними розчинниками під час процесу хімічного чищення триває від 30 до 60 хв. За цей час проводяться операції миття, віджимання та сушіння [8]. Така тривалість часу є достатньою не лише для видалення забруднень, але й для розчинення деяких полімерних речовин, з яких виготовлена фурнітура, волокон полівінілхлориду, плівок, які використовують для з'єднання деталей одягу, апретів. При обробці вовняних виробів у середовищах органічних розчинників можливі їхні усадка, зниження міцності матеріалів, стійкості їх до стирання і багаторазових згинів [8].

У праці [9] описаний вплив органічних розчинників на цілий комплекс фізико-хімічних властивостей вовни, а саме, досліджена розчинність вовняних тканин в лугах, також визначений вміст сірки, азоту, золи у вовняному матеріалі до та після обробки органічним розчинником, а також після впливу експлуатації вовняного виробу та наступного його хімічного чищення. Було встановлено, що при зростанні числа циклів хімічного чищення розчинність зразків вовняної тканини в розчині лугу значно зростає, в той час, як вміст сірки та азоту знижується від 3,0 % до 4,0 %, а вміст золи зростає від 20,0 % до 25,0 %. Сумісна дія експлуатації і наступного хімічного чищення спричиняє ще сильнішу зміну властивостей вовни: внаслідок п'ятнадцяти циклів чищень розчинність вовни в лугу становить від 10,0 5

до 12,5 %, а після експлуатації та наступного хімічного чищення вона зростає від 16,0 % до 17,8 %.

Дані досліджень, присвячені зміні міцності вовняних тканин в результаті обробки в найбільш популярних органічних розчинниках хімічного чищення наведені в праці [10]. Найбільш істотне зниження міцності було зафіксоване після п'ятнадцяти циклів обробки. Для перхлоретилену цей показник становить 27,0 %, а для розчинника Soltrol – 25,0 %. Таким чином, зафіксована тенденція до пониження міцності вовняної тканини при зростанні числа циклів обробки. Це пояснюється, що жири забруднень менш розчинні в розчиннику Soltrol, ніж в перхлоретилені. Тому вовна, яку обробляли в середовищі розчинника Soltrol, після обробки все ще містить природні ліпіди й воски, котрі захищають вовняні волокна.

Також були досліджені зміни хімічних та фізико-хімічних показників вовняних волокон після процесів колорування у середовищах органічних розчинників, а саме, перхлоретилену. Було виявлено погіршення фізико-хімічних показників вовняних волокон.

Ймовірною причиною послаблення міцності вовняних текстильних матеріалів науковці вважають різні ступені набрякання текстильних волокон вовни у вуглеводневих та у хлорованих розчинниках. Відповідність ступеня набрякання полімерів волокнистих матеріалів у різних органічних розчинниках і величини молярного об'єму цього розчинника зазначена в праці [11].

В результаті обробки зразків вовни в трихлоретилені і перхлоретилені вміст цистину зменшився від 11,0 % до 8,0 %. За результатами аналізу амінокислот вовни, очевидно, що вказані вище розчинники впливають здебільшого на серин, тірозин, лейцин, цистин. Існує гіпотеза, що при обробці зразків в трихлоретилені та перхлоретилені має місце певне ущільнення структури вовни і збільшення числа водневих зв'язків. Це утруднює потрапляння молекул розчинників всередину волокон [12].

Зміна фізичних властивостей вовни та її структури була досліджена в

праці [13]. Зразки вовни австралійського мериносу обробляли в трихлоретилені, перхлоретилені та фреоні-113 протягом п'яти хвилин при 20 °С, а також одну та п'ять хв при 100 °С та при температурах кипіння цих розчинників.

Методами інфрачервоної спектроскопії було встановлено, що при обробці в трихлоретилені і перхлоретилені у волокнах вовни відбуваються значні зміни. Такі зміни проходять у хімічному складі вовни, а не лише в її макромолекулярній структурі. Розчинник перхлоретилен, значною мірою знижує вміст дисульфідних груп вовни, особливо за підвищених температур, а трихлоретилен впливає на зміни в амінокислотному складі кератину, та на вміст гідроксогруп.

Зміни в інфрачервоних спектрах вовни при обробці волокон розчинником фреон-113 виявляються значно менше, ніж в результаті обробки трихлоретиленом і перхлоретиленом. При збільшенні тривалості обробки зразків та підвищенні температури зростають величини оптичної густини, які відповідають довжинам хвиль, при яких відбувається поглинання продуктів окиснення сірки та цистину.

Вовняні волокна обробляли в середовищах перхлоретилену та трихлоретилену на протязі п'яти хв за кімнатної температури, а також однієї та п'яти хвилин обробляли за температур кипіння цих розчинників. Мікроскопічні дослідження поверхні оброблених волокон виявили, що максимально ушкодженою була поверхня вовняних волокон після обробки в киплячому трихлоретилені: з поверхні вовняних волокон були видалені і речовини епікутикули, і лусочки [14].

Методами диференціального термічного та рентгеноструктурного аналізу був досліджений вплив трихлоретилену та перхлоретилену на надмолекулярні структури вовняних волокон. Зразки вовняних волокон були піддані обробці в середовищі перхлоретилену при температурах 40 °С, 80 °С, 120 °С [15]. Методом диференційного термічного аналізу були встановлені зміни у структурі вовняних волокон та показано, що збільшення

тривалості обробки волокон зразків волокон понижує ступінь впорядкованості у їхній структурі. Авторами був зроблений висновок про те, що зміни структури вовняних волокон є наслідком перегрупування макромолекул кератину унаслідок розривів досить слабких міжмолекулярних зв'язків і зміною орієнтації макромолекул при нагріванні.

Наступні дослідження полягали в тому, що зразки вовняних волокон мили в середовищі органічних розчинників протягом п'яти хв, а також однієї і чотирьох год за температур 20 °С та 87 °С – кімнатної температури і температури кипіння трихлоретилену відповідно. Було виявлено, що нетривалий вплив розчинників спричинив незначні зниження ступеня кристалічності, які пов'язані з частковим руйнуванням кристалічних ділянок вовняних волокон [16]. Проте більш тривалий вплив розчинника спричинив незначне зростання величин ступеня кристалічності та ступеня орієнтації в результаті інтенсифікації рекристалізаційних процесів, що викликані пластифікацією волокна. Методами диференційного термічного аналізу було встановлено, що перхлоретилен внаслідок набрякання спричиняє зниження енергії когезії між ланцюгами вовняних волокон.

При тривалій обробці зразків вовняних тканин із вмістом вовни 27,0 % на протязі від одної до трьох годин в середовищі розчинника Soltrol за високих температур від 40°С до 120 °С було встановлено зниження маси цих зразків. Максимальне зниження маси 3,0 %, було при обробці протягом трьох год при 120 °С. Усадка зразків тканин зростала з підвищенням температури та тривалості обробки.

Методами електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу були отримані дані про зміни у структурі вовняних волокон, котрі відбуваються усередині вовняних волокон в результаті обробок їх в перхлоретилені та Soltrol протягом 0,5, 1,0, 2,0 годин за температур 20°С, 60°С, 80°С, 120 °С. Було встановлено, що перхлоретилен порівняно з Soltrol є більш жорстким розчинником, і спричиняє руйнування дисульфідних зв'язків вовни. У результаті тривалої обробки зразків вовняних

волокон у середовищах перхлоретилену та Soltrol спостерігалось збільшення ступеня кристалічності, що пояснюється зокрема дією органічних розчинників на аморфні ділянки вовняних волокон, котра супроводжується деструкцією цистинових міжмолекулярних зв'язків, унаслідок чого структури аморфних ділянок ущільнюються і впорядковуються [17].

Дослідження поверхні зразків вовняних волокон з допомогою растрового електронного мікроскопа показали, що на цих волокнах після їхньої обробки при 40 °С протягом двох год в середовищі перхлоретилену з'являються тріщинки. При температурі 80 °С починає руйнуватися лусочковий шар волокон, а при 120 °С лусочковий шар руйнується повністю. Аналогічні обробки зразків у середовищі Soltrol викликали значно менші руйнування поверхонь волокон.

Автори навели ймовірний механізм взаємодії органічних розчинників перхлоретилену та Soltrol на вовняні волокна. Механізм дії перхлоретилену полягає в гідролізі розчинника при його взаємодії зі зв'язаною з амінокислотами вовни водою з утворенням окисних агентів. Більш слабкий вплив Soltrol на волокна вовни полягає в його обмеженій здатності поторапляння всередину вовняних волокон через значно більші розміри молекул цього розчинника. Механізм взаємодії Soltrol з вовняними волокнами полягає в тому, що за високих температур Soltrol розриває частину внутрішньомолекулярних та міжмолекулярних водневих зв'язків, що стає причиною розпушення структури вовняних волокон [18].

У праці [19] автори досліджували вплив типів органічних розчинників хімічного чищення і додатків до них на витривалість мериносових вовняних текстильних матеріалів до багаторазових згинів та до стійкості до впливу лугів. Як розчинники були використані перхлоретилен та Soltrol, а як додатки – підсилювач-28 до перхлоретилену і підсилювач-29 до Soltrol. Зразки волокон витримували в середовищах цих розчинників при 40 °С, 60 °С, 80 °С, 100 °С протягом 0,5, 1,0, 1,5 годин і сушили за кімнатної температури.

Були одержані результати, що підвищення температури обробки

вовняних волокон та подовження її тривалості спричиняє зменшення їхньої стійкості до багаторазових згинів. Наявність у якості підсилювача хімічного чищення поверхнево-активної речовини по-різному впливає на стійкість зразків до багаторазових згинів: підсилювач-29 підвищує витривалість до багаторазових згинів, проте підсилювач-28 має зворотній вплив. За експериментальними даними були розраховані величини енергій активації процесів, що проходять у вовняних волокнах під дією розчинників: для Soltrol – $63,7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, для перхлоретилену – $41,5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

У процесі чищення органічними розчинниками у виробничих умовах автори спостерігали зміни у властивостях тканини, котра містила 55 % вовни і 45 % полівінілхлориду. Хімічне чищення в середовищах як перхлоретилену, так і Soltrol зменшує жорсткість тканини і за основою, і за утком. Сушіння при $55 \text{ }^\circ\text{C}$ після чищення перхлоретиленом та при $65 \text{ }^\circ\text{C}$ після чищення Soltrol не змінило маси одного квадратного метра цієї тканини. Подальше підвищення температури сушіння до $80 \text{ }^\circ\text{C}$ після чищення тканини перхлоретиленом спричиняє збільшення маси її одного квадратного метра. Ще більше впливає на масу тканини аналогічне чищення перхлоретиленом, але з додаванням підсилювача-28. За таких умов помітне звалювання зразків тканини та зростання їхньої жорсткості, ймовірно, за рахунок вимиванням замаслювачів, усадження та ущільнення тканини [20].

Обробка вовняних текстильних матеріалів органічними розчинниками, звичайно ж, спричиняє зниження вмісту в них природних жирів. Наявність природних жирів у складі вовни збільшує витривалість вовняних виробів до стирання: якщо вмісті жирів становить 0,2 % та 1,5 % відносно маси тканини, то стійкість її до стирання відповідно буде 800 та 4 500 циклів.

Величини ступенів знежирення, визначені для напіввовняної тканини в рочинниках перхлоретилен, трихлоретилен, Soltrol відповідно становлять 60,0 %, 54,2 %, 49,1 %. Отже, режим найменшого знежирення зразків тканини проходить при її обробці Soltrol: природні жири частково залишаються у вовні, що забезпечує збереження м'якості, міцності,

еластичності вовняних виробів після їхньої обробки в Soltrol [21].

Автори спостерігали ефект збільшення витривалості до стирання камвольних вовняних легких тканин після їхньої обробки розчинами хлорованих неполярних вуглеводнів, в т. ч. перхлоретилену, що пов'язано з десорбцією з вовняного матеріалу зовнішніх ліпідів. Дворазова екстракція перхлоретиленом жирів з вовни тривалістю по дві години кожна призводить до скорочення часу колорування цієї вовни кислотними або активними барвниками. Екстракція жирів вовни органічними розчинниками, серед яких може бути і перхлоретилен, знижує витрати на препарати, котрі додають для запобігання усадки вовняних матеріалів. Екстракція сумішшю хлороформу з метанолом мембранних комплексів ліпідів з волокон вовни спричиняє зниження стійкості цих волокон до гідротермічної дії, лужного руйнування і погіршує механічні властивості вовняних матеріалів [22].

1.3 Зміна властивостей вовняних текстильних матеріалів під впливом зовнішніх чинників

Процеси старіння та зношування вовняних виробів відбувається внаслідок механічної дії, такої як розтягування, тертя, крутіння, багаторазові згини; фізико хімічної дії: тепло, світло, вода, повітря, опоряджувальні засоби та барвники, органічні розчинники та бруд; біологічної дії: плісняви, мікроорганізмів і комах.

Вовняні та напіввовняні тканини є здебільшого матеріалами для виготовлення пальтових та костюмних виробів. Відповідно до даних праці [1] за вагомістю чинники зношування костюмно-платтяних виробів посідають такий ряд: стирання по згинах становить 11 % від усього зношування, стирання по площинах – 11 %, дія світлопогоди – 11 %, хімічне чищення – 10 %, ушкодження моллю – 10 %, атмосферні забруднення – 9 %, сонячна радіація – 8 % тощо.

Для тканин пальтового асортименту чинники зношування наступні: дія

світлопогоди – 14 %, стирання по згинах – 13 %, атмосферні забруднення – 12 %, хімічне чищення – 12 %, ушкодження моллю – 11 %, дія опадів – 10 %, сонячна радіація – 9 % тощо.

З цих даних випливає, що найбільш вагомими фізико-хімічними чинниками процесів зношування вовняних виробів є вплив світлопогоди та хімічних чищень.

Розглянемо дію світлопогоди на вовняні текстильні матеріали, а саме на процеси деструкції, які проходять під її впливом. Питанням дії світлопогоди на тканини, що містять у своєму складі вовну, присвячена праця [23]. Сам волокнистий склад тканини, особливості її будови і переплетення під впливом світлопогоди поведуться неоднозначно [23]. Встановлено, що під дією світлопогоди значною мірою знижується міцність вовняних тканин і тканин вовна-ПАН. Після дев'ятисот годин опромінення розривальне навантаження за основою знижується від 14,9 % до 26,6 % для тканин вовна-ПАН і від 30,4 % до 62,9 % – для чистої вовни в залежності від типу барвника цих тканин. Ще більше відмінностей у світлостійкості вовняних тканин було виявлено в результаті дослідження стійкості цих тканин до стирання після опромінення. Так, після дев'ятисот годин опромінення тканини з чистої вовни руйнувалися практично повністю – стійкість знижалася від 92,4 % до 99,4 %.

Вплив волокнистого складу та особливостей будови вовняних тканин платтяної групи на формостійкість та розміростійкість був розглянутий у праці [24]. Було встановлено, що за показниками стійкості до усадки за основою і утоком тканини вовна-ПАН у кілька разів перевищують подібні за будовою тканини з чистої вовни. Виявлено, що виробництво 100 % вовняної тканини з крученої пряжі замість однопниткової пряжі суттєво знижує усадку такої тканини під дією світлопогоди. За умов тривалого впливу світлопогоди відбувається помітне зниження частки пружної деформації разом з підвищенням частки пластичної деформації і це призводить до підвищеної здатності вовняних тканин до зминання.

Зміни фізико-механічних властивостей в результаті дії інсоляції пов'язані з руйнуванням дисульфідних зв'язків макромолекул кератину вовни [25]. У результаті процесу інсоляції у вовняних матеріалах проходить інтенсивна фотохімічна деструкція, котра призводить до незворотних змін в її хімічних і фізико-механічних властивостях. Встановлено, що факт руйнування цистину являє собою достатньо об'єктивний показник оцінки фотохімічної деструкції. І це підтверджує пряма залежність між зменшенням кількості цистину та зміною цілої низки властивостей вовни – розривального навантаження, видовження на момент розірвання, стійкості до багаторазових згинів, розчинності в чотирьохмолярній соляній кислоті та децимолярному розчині лугу, зміні водневого показника водної витяжки тощо. Після завершення дії сонячного світла та опадів процес фотохімічної деструкції вовни продовжується.

У праці [26] показано, що при дослідженні процесу інсоляції вовни овець під час випасу зміна у її структурі проходить за рахунок зменшення об'єму білків мікро та макрофібрил. Інсоляція вовни призводить до деструкції дисульфідних зв'язків, до зниження вмісту загальної сірки на 8,4 %, цистину – на 8,4 %, і, міцності на момент розірвання – на 8,7 %.

Одним з наслідків процесу старіння вовни під час інсоляції є її пожовтіння. Були досліджені зразки вовняних волокон до і після впливу інсоляції та одержані результати, які показують, що пожовтіння вовни може відбутися як результат деструкції дисульфідних зв'язків і утворення вільних радикалів, окиснення і деструкції певних амінокислот, таких як триптофон і тирозин, продукти окиснення яких мають жовтувате забарвлення [27]. Були встановлені також зміни між співвідношенням амінокислот після опромінення.

За іншою теорією, основним фактором, який спричиняє пожовтіння вовни, є фотоокиснення пептидного ланцюга білків з утворенням дегідропептидів кератину та кетоацилпептидів. Методами електронного парамагнітного резонансу показано, що при опроміненні у променях

блакитного світла у волокнах вовни утворюються вільні радикали в результаті дисоціації NH– і CH–зв'язків [28].

Також явище пожовтіння пов'язують з процесами окиснення фосфоліпідів у мембранах клітин, в аморфних фракціях та між кератиновими фібрилами вовняних волокон. Із джерел наукової інформації відомо, що вплив барвників текстильних матеріалів на світлостійкість вовняних виробів не є однозначною. У праці [29] зазначено, що деякі кубові та активні барвники, такі як активний яскраво-блакитний КХ, активний червоно-фіолетовий 2КТ, активний яскраво-рожевий КХ, оливково-зелений МЗГС, кубовий блакитний К, тіоіндіго яскраво-рожевий Ж тощо, – спричиняють певний світлосенсібілізуючий вплив на швидкість фотостаріння вовняних текстильних матеріалів. Також фотодеструкція кератину активується флуоресціюючими вибілювачами, а саме тріазинілстильбенами.

У праці [30], навпаки, було виявлено захисний ефект активних текстильних барвників у відношенні вовняних волокон у процесі колорування. Вплив активних текстильних барвників можна порівняти з дією стабілізаторів, проте активні барвники є більш ефективними при колоруванні у темні та середні тони за рахунок взаємодії із сульфуровмісними функціональними групами кератину вовни та інгібування реакції обміну з тіолдисульфідними групами кератину. Завдяки цьому впливові зменшується усадка вовняних матеріалів при обробці за температури кипіння розчинників. Активні текстильні барвники взаємодіють із внутрішніми некератиновими білками вовни і понижують можливість гідролізу вовни в умовах колорування в гарячій ванні.

Для надання вовняним текстильним матеріалам стійкості до усадки та згинів використовують такі препарати, як етамон Д, карбамол ЦЕМ тощо. Вони пригальмовують погіршення механічних властивостей вовняних матеріалів при їхньому світлостарінні, проте не чинять вирішальний вплив на світлостійкість цих матеріалів [31].

Сьогодні існують наукові дані формальної кінетики світлостаріння

колорованих вовняних матеріалів, встановлені загальні закономірності цих багатофакторних процесів та головні чинники, які керують цими процесами в цілому. Для цілої низки класів та груп текстильних барвників для певних видів волокон та препаратів заключної обробки вивчені механізми їхньої фотодеструкції [32].

Для процесів фотостаріння волокна, барвника та опоряджувального компонента існують загальні закономірності, а саме – двостадійний механізм, який включає оборотну стадію акту фотозбудження та наступні стадії оборотної фотохімічної модифікації та необоротної фотодеструкції. Процеси фотодеструкції вовняних волокон, текстильних барвників та опоряджувальних препаратів має особливості, які визначаються їхньою фотохімічною активністю та спектральними властивостями. Усі ці три компоненти руйнуються під впливом опромінення не як автономні елементи, а як взаємно пов'язані: вони взаємно впливають одне на одного, сповільнюючи чи прискорюючи процеси фотодеструкції.

Окрім зношування вовняних виробів під дією світлопогоди, вагомим чинником у небажаних явищах їхнього старіння є процеси хімічного чищення. У процесі миття та сушіння у середовищах органічних розчинників на вовняні вироби діють високі температури.

Посеред фізичних чинників, котрі здатні викликати небажані зміни в хімічному складі та структурі вовняних текстильних матеріалів, тепловий вплив посідає важливе місце, оскільки від термостійкості напряду залежить якість вовняних виробів. Вовна є як раз таким матеріалом, який має невисоку термостійкість. Тривале нагівання вовняних волокон за температур до 105 °C та вище спричиняє їхню незворотну деструкцію, яка супроводжується пожовтінням, а також виділенням амоніаку та сірководню [33]. Під впливом тепла у вовняному матеріалі можуть відбуватися або ж відбуваються такі процеси: зміна властивостей поверхні матеріалу, деструкція макромолекул куратину, рорив поперечних зв'язків з утворенням нових, зміна вмісту аніонних та катіонних груп у макромолекулах, зміна співвідношення

гідрофобних та гідрофільних груп, зміна ступеня гідратації.

У праці [34] показано, що при нагрівнні волокон кератину до температури від 230 °С до 240 °С та при нагріванні у водному середовищі до 130 °С руйнується їхня білкова спіральна структура. Методами термогравіметричного аналізу було встановлено, що термічна деструкція цистину білку мікрофібрил проходить значно швидше, ніж деструкція білку матриксу.

Теплові обробки вовни, починаючи з температури від 180 °С спричиняють перехід α -кератину вовни у його β -форму [35]. На це вказують дані рентгеноструктурного аналізу, а саме, поява слабого рефлексу при куті $2\theta = 26^\circ$, якому відповідає міжплощинна відстань 3,4 Å. Зміни, у структурі волокон вказують на перебіг у них релаксційних процесів. Чим більш тривалою є термообробка, тим більш високий ступінь релаксації.

Підвищена температура спричиняє таку саму дію на розтяжність вовняних волокон, як і вплив вологи. Розтягування волокон вовни при термовпливі посилюється і сягає значних величин. Якщо ж розтягування проводити за одночасної обробки гарячою водою або водяною парою, то в структурі ланцюгів молекул кератину проходять перетворення α -кератину на його β -форму. Цей нерівноважний напружений стан zdeформованої структури кератину в залежності від вмісту у ньому вологи та температури навколишнього середовища постійно змінюється, а сама структура кератину намагається повернутися до рівноважного стану. Одночасний вплив вологи і тепла полегшує перехід β -форми кератину в α -форму [36].

Присутність у системі вовняне волокно – температура – волога кисню повітря спричиняє перебіг термоокисних реакцій у волокнах при таких температурах, які є значно нижчими, ніж температура термокрекінгу [37]. Одночасний вплив температури та кисню на вовняні текстильні матеріали є однією з найвагомійших причин їхнього старіння. Таким чином, питання захисту вовняних текстильних матеріалів від процесів старіння є комплексним. При врахуванні усіх відомих видів деструкційних впливів на

вовняні текстильні матеріали можна підсумувати, що головним чинником є термічна та термоокисна деструкція, які посилюються під дією світла.

Для поліпшення умов експлуатації вовняних виробів на підприємствах хімічного чищення їх піддають додатковим обробкам, оскільки усі тканини, які містять у своєму складі вовну, виявляють цілу низку властивостей, які ускладнюють експлуатацію вовняних виробів. Такими небажаними властивостями є легка здатність до зминання, низька здатність до драпірування, нестійкість лінійних розмірів, різке зниження міцності у мокрому стані, нестійкість проти молі, схильність накопичувати статичні електричні заряди [38].

Наявність усіх цих вище перелічених небажаних властивостей робить необхідним надання додаткових обробок вовняних виробів у процесі хімічного чищення, а саме, надання виробам м'якості, щільності, наповненості апретами, гідрофобність, протистояння зминанню та усадці, стійкості до молі, антистатичні властивості тощо.

У процесі експлуатації вовняні вироби втрачають ті бажані властивості, які були надані вовняним тканинам при їхньому виробництві. При хімічному чищенні у середовищі органічних розчинників так само вироби втрачають ці властивості. На підприємствах хімічного чищення частину з втрачених бажаних властивостей вовняних виробів можна відновити шляхом просочування розчинами відповідних препаратів у водних чи неводних середовищах або розпиленням цих препаратів. Найбільш рівномірні бажані властивості вовняні вироби отримують при їхній обробці розчинами препаратів шляхом занурення та подальших центрифугування та сушіння.

На підприємствах хімічного чищення для надання гідрофобних властивостей, щоб забезпечити відштовхування води вовняними виробами, використовують кремнійорганічні препарати, а саме, ГКЖ-94, котрий добувають шляхом гідролізу етилдихлоросилану. Обробка препаратом проходить у середовищі перхлоретилену. У середовищі вуглеводневого розчинника Soltrol використовують поліоргансилосани марок ГКЖ-8 та

ГКЖ-16. У водних середовищах найчастіше застосовують препарат хромолан, який являє собою розчин хлориду хромстеарилу в ізопропанолі [39]. Триває пошук нових засобів на основі кремнійорганічних сполук, котрі можна наносити з середовища органічних розчинників та використовувати для додаткових обробок при хімічному чищенні вовняних виробів.

З метою надання вовняним виробам антистатичних властивостей найчастіше використовують поверхнево активні речовини, а саме оксифос, УС-Б-2. Вони є підсилювачами хімічного чищення. Також у якості антистатиків використовують поверхнево активні речовини, які є розчинними у хлорованих вуглеводнях – тріамон, авіроль, алкамон ДС тощо. Українським вченим Петром Глубішем [35] було запропоновано препарат ГПА, який надає вовняним текстильним матеріалам стійкість до забруднень. Складу ГПА містить від 15 % до 30 % алюмосилікату натрію зі співвідношенням атомів силіцію та алюмінію 3 : 1. ГПА також має антистатичну дію, сприяє підвищенню стійкості до усадки, стирання, наповнює вовняні матеріали.

Молезахисна обробка є актуальною для вовняних виробів. З цією метою на підприємствах хімічного чищення здебільшого застосовують розчинні в середовищі органічних розчинників хімічні препарати. Для надання вовняним виробів стійкості до зминання і усадки використовують такі препарати, як метазин, карбамол ЦЕС, гліказин, етамон СД тощо. Ці препарати наносять на вовняні вироби з водних середовищ [35].

Для надання вовняним виробам термостійкості та світлостійкості їх обробляють відповідними засобами на текстильних підприємствах при колорюванні тканин, а саме, на основі бензотріазолу створений препарат Cibafast W, котрий запобігає пожовтінню вовни та підвищує її міцність при впливові світла та нагрівання [35]. Якщо нанести цей препарат на вовняний текстильний матеріал, то втрата розривального навантаження цього матеріалу знизиться із 40 % до 10 %. Cibafast W сприяє підвищенню світлостійкості забарвлення світлостійких текстильних барвників, проте не

впливає на нестійкі до світла барвники.

У праці [40] описана світлозахисна дія на вовну подібного препарату, який являє собою сульфопохідну о-гідроксифенілбензотріазолу, яка здатна до абсорбції ультрафіолетових променів з довжиною хвилі від 280 нм до 400 нм і трансформування їх у теплову енергію. Вовняний текстильний матеріал, який містить 2 % за масою цього препарату, має підвищену стійкість до дії світла, що спричиняє меншу втрату розривального навантаження, збільшення стійкості до стирання, збільшення стійкості до впливів інсоляції та підвищених температур.

У праці [41] описана можливість використання в якості світлостабілізаторів вовняних матеріалів при колорюванні таких речовин: сульфопохідна 2-(2'-бензотріазоліл)-пара-амінофенолу; 2,2'-дигідрокси-4,4'-диметоксибензофенон. З метою підвищення світлостійкості та термостійкості вовняних матеріалів запропоновано наносити на них бензотріазолу, семікарбазиду чи бензофенону у вигляді водних розчинів в суміші з нейоногенними поверхнево активними речовинами. Після нанесення препаратів вовняні вироби сушать за температури 110 °С.

Провівши аналіз джерел науково технічної інформації, можна її підсумувати у наступний спосіб. Поперше, вовняні текстильні матеріали є комплексним об'єктом дослідження з огляду на досить складну морфологічну та гістологічну будову вовняних волокон і неоднорідний склад. Вовняні волокна, крім макромолекул кератину, містять у своєму складі інші види білкових молекул та речовини інших класів органічних сполук, а саме, пігменти, фосфоліпіди, полісахариди тощо. Неоднорідність у структурі та складі вовняних волокон слід враховувати при плануванні досліджень.

Слід зазначити, що більшість науковців, які досліджували вплив чинників хімічного чищення на вовняні текстильні матеріали за об'єкт дослідження мали сурові вовняні волокна, тобто ті, які не проходили технологічних процесів первинної обробки, у т. ч. карбонізації, прядіння,

колорування тощо. Проте сурові та оброблені вовняні волокна значною мірою відрізняються як за структурними й поверхневими характеристиками, хімічним складом, так і за фізико-механічними властивостями.

Наукові літературні дані містять інформацію про вплив обробок у середовищі органічних розчинників хімічного чищення на швейні та трикотажні вироби, виготовлені з різноманітних вовняних та напіввовняних тканин або ниток та різним вмістом штучних та/або синтетичних волокон. Вплив процесів хімічного чищення на ці вовняні вироби значною мірою залежить від складу, геометричних властивостей відповідних тканини та ниток, виду переплетення, щільності, наповненості тощо.

Відомості про вплив органічних розчинників хімічного чищення на вовняні матеріали були одержані з дотриманням умов експерименту, які суттєво відрізняються від реальних режимів на підприємствах хімічного чищення у знежирювальних машинах, де обробка у середовищах органічних розчинників проводиться за кімнатної температури, а сушіння – за підвищених температур.

Наукові джерела містять повну інформацію про вплив обробок у середовищі органічних розчинників на механічні властивості вовняних текстильних матеріалів, а саме, про зниження розривального навантаження та відносного видовження на момент розірвання, однак відомості щодо змін в структурі вовняних волокон є суперечливими, а саме, зміни ступеня кристалічності.

Комплексна оцінка змін, які проходять у вовняних волокнах внаслідок обробок їх органічними розчинниками, описана лише в праці [42], де наведений механізм взаємодії органічних розчинників з вовняними волокнами. Ці дані стосуються сурових вовняних волокон при режимах, які не співпадають з реальними режимами підприємств хімічного чищення.

Дані наукових досліджень вказують на те, що при хімічному чищенні проходять теплообмінні та масообмінні процеси в системі органічний розчинник – вовняний текстильний матеріал, а саме, змочування, сорбція,

дифузія і десорбція. Кінетичним особливостям цих процесів приділено мало уваги. Тому для дослідження процесів, які проходять на підприємствах хімічного чищення у якості об'єкта дослідження є сенс обрати вовняні нитки та провести лабораторні дослідження в умовах, які наближені до реальних режимів хімічного чищення.

Головними факторами зношування вовняних виробів є вплив на них хімічного чищення та світлопогоди. В основі цих впливів лежать складні процеси термічної та фотоокисної деструкції. Додаткові обробки вовняних матеріалів, які надають їм водовідштовхування, стійкість до зминання, усадки, дії молі тощо і дозволяють цим матеріалам зберігати форму, менше забруднюватися, інгібують негативні процеси при фотостарінні.

Таким чином були визначені основні завдання кваліфікаційної роботи: провести комплексну оцінку змін властивостей і структури вовняних ниток після хімічного чищення в середовищі органічних розчинників та на основі цієї оцінки визначити основні фактори, які викликають деструкцію текстильних матеріалів при хімічному чищенні.

2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

У ході виконання цієї кваліфікаційної роботи було здійснене комплексне дослідження вовняних ниток, що поєднало теоретичні методи дослідження з експериментальною перевіркою даних. Для цього були використані сучасні виробничі й лабораторні методики, а також чинні державні стандарти.

Експериментальна робота була спланована та проведена згідно з вимогами математичної статистики, а обробка одержаних даних здійснена з допомогою ліцензійного програмного забезпечення Microsoft 365. Методика статистичної обробки даних повністю відповідає вимогам ДСТУ ГОСТ 8.207:2008.

Для забезпечення високої точності результатів був проведений ретельний аналіз однорідності експериментальних даних. Будь-які грубі вимірювання, які суттєво відрізнялись від основної маси даних ($v_{розр} > v_{табл}$), були виключені з подальшого аналізу.

Для оцінки достовірності отриманих результатів були визначені довірчі інтервали із ймовірністю 95 % з допомогою критерію Стьюдента. Дисперсія вимірюваних величин оцінювалась за критерієм Пірсона χ^2 -розподілу, а порівняння дисперсій двох виборок здійснювалось за критерієм Фішера.

Для виявлення значущого впливу різних факторів на досліджувані властивості вовняних ниток був застосований дисперсійний аналіз. Отримані значення $F_{розр}$ були порівняні з критичними значеннями $F_{крит}$, що дозволило зробити висновок про наявність чи відсутність статистично значущих відмінностей [43].

2.1 Матеріали та реактиви

Комплексні дослідження впливу процесів, які супроводжують хімічне чищення, на структуру та властивості вовняних текстильних матеріалів

проводилися на нитках Vivchari ethno-natura, артикул № 205, які містять вовни 100 %, лінійна густина 30 текс, виробництво Україна.

Процеси хімічного чищення (миття) проводили в середовищі органічних розчинників перхлоретилену та Soltrol.

Перхлоретилен (тетрахлоретилен, ПХЕ): ТУ 2631-031-44493179-99 змін. 1, CAS 127-18-4, УКТЗЕД 2903230000, імпортне виробництво. ПХЕ є хлороорганічним розчинником, який представляє собою безбарвну рідину, що має різкий запах. ПХЕ застосовують для хімічного чищення в спеціальних пристроях, де він витіснив переважну більшість інших розчинників завдяки цілій низці незаперечних переваг, а саме, він не займистий, не вибухонебезпечний, тому не потребує спеціальних запобіжних заходів. ПХЕ ефективний фактично проти всіх органічних забруднювачів: жирів, олій, восків. ПХЕ має високу густина (важкий), отже і значну механічну дію на забруднені речі: швидко потрапляє всередину волокон вовни та розчиняє бруд, не псує тканину, її колір та оздоблення, швидко та повністю вивірюється, не залишає після себе запаху, може використовуватись в більшості типів машин хімічного чищення.

ПХЕ змішується з більшістю органічних розчинників, з деякими утворює азеотропні суміші. ПХЕ є найбільш стійкою хлоропохідною етилену та етану. ПХЕ стійкий до гідролізу, менш, ніж інші хлоропохідні, спричиняє корозію обладнання.

Молярна маса ПХЕ $165,8 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, густина $1,62 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, температура плавлення $T_{пл} = -22,4 \text{ }^\circ\text{C}$, температура кипіння $T_{кип} = 121 \text{ }^\circ\text{C}$, температура займання $T_z = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, показник заломлення 1,505, розчинність у воді при кімнатній температурі $0,15 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$, хімічна формула $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$. Промислове добування ПХЕ здійснюють: із етину через трихлоретилен (ТХЕ); окисним хлоруванням етену або хлоретену; шляхом хлорування вуглеводнів $\text{C}_1\text{--}\text{C}_3$ або їхніх хлоропохідних за підвищених температур.

ПХЕ застосовують найчастіше для хімічного чищення. Розчинник ТХЕ функціонально не поступається ПХЕ, є дешевшим, але має другий клас

небезпеки. ПХЕ не такий агресивний, як дихлорометан, і не так небезпечний для озонового шару, як 1,1,1-трихлоретан.

Хоча ПХЕ стабільний, не слід забувати про необхідність додавання стабілізатора, частка якого у складі для миття становить близько 0,5 %, для запобігання утворенню хлоридної кислоти, яка псує текстильні вироби і спричиняє корозію деталей обладнання [35].

Вуглеводневий розчинник KWL марки Soltrol 130, виробництво Seitz, Німеччина. Soltrol 130 має високий ефект очищення. Завдяки високій температурі спалаху $T_{cn} = 61,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ порівняно з іншими вуглеводневими розчинниками Soltrol 130 забезпечує безпеку використання. Препарат хімічно стабільний, якщо він не розкладається, то піддається перегонці, тому час сушіння текстильних виробів скорочується. Препарат має антикорозійні властивості та абсолютно не має запаху. Soltrol 130 можна використовувати в усіх типах машин хімічного чищення.

Оксид алюмінію Al_2O_3 – неорганічна речовина, що являє собою білі кристали, хімічно дуже стійкі, молярна маса $102\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, густина $3,97\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, температура плавлення $T_{nl} = 2050\text{ }^{\circ}\text{C}$, розчинний в воді, не реагує з нею, має амфотерні властивості.

Оксид заліза(III) – неорганічна речовина, що має склад Fe_2O_3 , слабкі амфотерні властивості, існує в трьох алотропних модифікаціях – α , γ , δ , які мають різні властивості й різні методи добування, колір від світло-коричневого до червоно-коричневого. Молярна маса $160\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, густина $5,25\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, температура плавлення $T_{nl} = 1565\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Сахароза – органічна сполука складу $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ – важливий дисахарид, являє собою білий кристалічний порошок, солодкий на смак, без запаху, добре розчинний у воді. Молекула сахарози складається з залишків молекул двох ізомерних моносахаридів глюкози і фруктози. Молярна маса $342\text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$, густина $1,588\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, температура плавлення $T_{nl} = 1865\text{ }^{\circ}\text{C}$ розкл.

Ланолін – являє собою очищений тваринний віск, який одержують в результаті промивання овечої шерсті, та який є побічним продуктом

переробки вовни. Ланолін отримують із виробничих відходів бруду вовни. Ланолін є густою в'язкою масою від світло-жовтого аж до темно-коричневого кольору та має своєрідний слабкий запах. Ланолін та продукти переробки ланоліну широко використовуються у парфумерно-косметичному виробництві та фармакології. Ланолін зареєстровано як харчову добавку E 913.

Активоване вугілля являє собою пористу вуглецеву речовину, яка має високу адсорбційну здатність і гідрофобність. Активоване вугілля містить значну кількість пор і велетенську питому поверхню від $500 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ до $2200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Активоване вугілля добувають шляхом карбонізації кам'яно-вугільного коксу, горіхової шкаралупи, деревного вугілля, тощо. Активоване вугілля застосовують як адсорбент в різних галузях хімії, промисловості, медицини.

Йод кристалічний, х. ч. є галогеном, котрий існує у вигляді двохатомної молекули I_2 . Йод утворює кристали, що мають сіро-чорний колір та металічний блиск. Йод малорозчинний в воді, добре розчинний в водних розчинах йодидів лужних металів (KI) з утворенням розчинних комплексних трийодидів I_3^- . Йод добре розчиняється в неполярних та неполярних органічних розчинниках: карбон тетрахлориді, хлороформі, спиртах, бензолі тощо. Розчини йоду в неполярних розчинниках мають фіолетовий колір, а в полярних – брунатний, що свідчить про значний ефект перенесення заряду в процесі координації до молекул розчинника молекули йоду, яка діє як кислота Льюїса. Йод легко сублимується. Молярна маса йоду $254 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, густина $4,93 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Йод використовують в аналітичній хімії, медицині, техніці, промисловості. Для титриметричних визначень використовують $0,05 \text{ М}$ розчин йоду в KI первинної або вторинної стандартизації.

Тіосульфат натрію являє собою білий, важкий порошок, який за звичайних умов існує у вигляді кристалогідрату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, котрий кристалізується із розчинів в вигляді коротких подовгастих чи призматичних

кристалів. В сухому повітрі при 33 °С тіосульфат натрію втрачає воду, при 48 °С він розчиняється у власних кристалізаційних водах. Молярна маса становить 158 г·моль⁻¹, густина безводної речовини 2,268 г·см⁻³, густина пентагідрату 1,748 г·см⁻³, температура плавлення $T_{пл} = 100$ °С (розкл.). Натрій тіосульфат пентагідрах використовують як титрант (вторинний стандартний розчин) в йодометричних методах аналізу, в фотосправі для розчинення броміду срібла AgBr, в текстильній і целюлозно-паперовій промисловості з метою нейтралізації залишків хлору і дехлорування води, в гірництві для екстракції срібла з руд, у якості антидоту при отруєннях ціанідами чи сполуками срібла.

Дифеніламін – органічна сполука (C₆H₅)₂NH, похідна аніліну, яка має вторинну аміногрупу, яка пов'язана з двома фенільними залишками. Дифеніламін це безбарвна тверда речовина, проте може мати жовтий колір через окиснені домішки. Дифеніламін розчинний в багатьох органічних розчинниках і задовільно розчинний в воді. Дифеніламін застосовують переважно завдяки його властивості антиоксиданту. Дифеніламін широко застосовують як протраву для фарб або як промисловий антиоксидант. Молярна маса дифеніламіну 169 г·моль⁻¹, густина 1,20 г·см⁻³, температура плавлення $T_{пл} = 53$ °С, температура кипіння $T_{кун} = 302$ °С, температура займання $T_з = 153$ °С, температура самозаймання $T_{сз} = 633$ °С, рK_а 0,79.

Спирти, солі, кислоти, луги, що були використані для виконання експериментальних досліджень відповідно до нижче наданих методик, мають кваліфікацію х. ч., а ланолін, активоване вугілля – фарм.

Для проведення експериментальних досліджень були використовували забруднювачі типів: водорозчинний, жировий, пігментний, комплексний.

Жировий забруднювач це препарат, що являє собою суміш вершкового та рослинного масел, свинячого та риб'ячого жирів, які були зважені по 10,0 г і розчинені в ПХЕ. Об'єм розчину доведений до один літра [35].

Подрібнені залишки з дистилятора машини для хімічного чищення використовували як пігментний забруднювач [35].

Десятивідсотковий водний розчин цукру слугував у водорозчинним забруднювачем.

Комплексний забруднювач приготували шляхом змішування наступних речовин в таких об'ємних чи масових кількостях: вугільного пилю 0,16 г – 0,20 г, ланоліну 14,0 г, оксиду алюмінію 1,73 г, оксиду заліза(III) 0,08 г – 0,13 г, десятивідсоткового розчину сахарози 10 мл, десятивідсоткового розчину NaCl 10 мл. Приготовлену суміш розчинили в тетрахлорметані, довели об'єму до одного літра.

2.2 Методи досліджень

Підготовку вовняних ниток до аналізів та відбір проб вовняних ниток проводили відповідно до ДСТУ 4057-2001 Матеріали текстильні. Метод ідентифікації волокон. З Поправкою (ІПС № 3-2002) та Зміною № 1 (ІПС № 5-2002).

Перед кожним зважуванням зразки ниток витримували у кондиційних умовах відповідно до стандарту ДСТУ ISO 139:2007 Матеріали текстильні. Стандартні атмосферні умови для кондиціонування та випробування (ISO 139:2005, IDT).

Лінійну густину T та номер N вовняних ниток визначали за ДСТУ ISO 7211-5:2007 Матеріали текстильні. Методи аналізу структури тканини. Ч. 5. Метод визначення лінійної густини нитки (ISO 7211-5:1984, IDT) за формулою (2.1):

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

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

Номер N вовняних ниток визначали за формулою (2.2):

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

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

Комплексний забруднювач готували за методикою: в порцеляновій ступці розтирали суміш вовняного жиру ланоліну з пігментними частками, приливали 50,0 мл тетрахлорометану, продовжували розтирати суміш до утворення однорідної бурої суспензії. До цієї суспензії маленькими порціями додавали розчини сахарози і хлориду натрію, ретельно розмішували суміш. Об'єм одержаної суміші доводили тетрахлорометаном до одного літра [44].

Для забруднення зразків вовняних ниток жировим забруднювачем у розчин жирового забруднювача в ПХЕ помістили нитки при 20 °С і модулі ванни 20. Забруднення проводили на протязі 15 хвилин, при постійному перемішуванні з допомогою лабораторної електричної мішалки. Потім зразки ниток віджимали віджимними валиками та сушили у сушильній шафі при 80 °С [44].

Для забруднення зразків вовняних ниток водорозчинними речовинами їх занурювали в склянку з розчином сахарози при модулі ванни 20, витримували на протязі 15 хвилин. Потім зразки ниток віджимали віджимними валиками та сушили у сушильній шафі при 80 °С [45].

Для забруднення зразків вовняних ниток пігментними частками їх поміщали у склянки, які містять 5 відсотків від усієї маси ниток пігментного забруднювача, суміш перемішували. Обробка зразків ниток тривала 20 хвилин: 10 хв один бік мотка ниток та 10 хв інший. Потім зразки ниток перекладали в іншу склянку, яку струшували ще 10 хв для видалення забруднень, котрі слабо закріпилися на нитках [45].

Для забруднення зразків вовняних ниток комплексним забруднювачем в ванну лабораторної плюсовки залили 200 мл суспензії забруднювача, занурили зразки ниток і пропустили їх між валиками плюсовки. Коли тетрахлорометан випарувався, операцію проводили ще чотири рази, щоб досягти рівномірного забруднення. Щоб закріпити на нитках забруднення, зразки ниток спершу сушили на повітрі, потім у сушильній шафі при температурі 40 °C на протязі двох год.

Обробку вовняних ниток органічними розчинниками проводили так: процес миття ниток моделювали у термостаті та статичній ванні при (20±2) °C. Модуль ванни прийнятий таким, що дорівнює десяти з урахуванням об'ємності мотків. Процеси сушіння проводили в сушильній шафі, що має отвори для відведення пари розчинника за температур від 30 °C до 80 °C.

Багаторазову обробку вовняних ниток у середовищі органічних розчинників проводили відповідно до ДСТУ ISO 3175-2:2003 Матеріали текстильні. Професійний догляд. Сухе та вологе хімічне чищення тканин і одягу. Ч. 2. Процедура визначення характеристик після чищення з використанням тетрачлоретилену та оздоблення (ISO 3175-2:1998, IDT). Зразки ниток після дотримання кондиційних умов, зважували та обробляли у середовищі органічних розчинників ПХЕ та Soltrol. Процеси миття моделювали у термостаті при температурі 20 °C на протязі семи хвилин при модулі ванни 10. Після миття проводили процеси сушіння при регламентованих температурах, потім провітрювали зразки вовняних ниток і витримували їх в кондиційних умовах. Проводили десять циклів обробок [44].

Визначення вологообміну зразків вовняних ниток проводили методом термограм сушіння за допомогою експериментальної термогравіметричної установки. Сушіння зразків здійснювали в термостаті. За методикою, зразок ниток поміщали в спеціальну кювету, виготовлену у вигляді металічної ємності розміром (40×40) мм. До ємності приєднали мідний термометр опору 70 Ом, що слугує датчиком для записів термограми в процесі сушіння [45].

Отже, експериментальне використання термограми сушіння полягає в одночасному записі в процесі сушіння зразків вовняних ниток двох кінетичних кривих: кривої зменшення маси зразків – кривої сушіння і термограми сушіння – кривої зміни температури зразка. На термограмі сушіння відмічали критичні точки, які за тривалістю сушіння і вологості зразків корелюють з межами періодів поступового видалення з тіла в процесі сушіння вологи, яка є різною за типами її зв'язків із вовняним матеріалом та положенням її в порах матеріалу. Якщо спроектувати кожен критичну точку термограми на криву сушіння, можна визначити вологість зразка W_n , %, котра відповідає максимальному вмісту вологи певної форми зв'язку із матеріалом вовни, за співвідношенням (2.3):

$$W_n = \frac{m_n - m_0}{m_0} \times 100 \%, \quad (2.3)$$

де W_n – вологість, яка відповідає n -ній критичній точці, %; m_n – маса вологого зразка в момент часу, котрий відповідає n -ній критичній точці термограми. г; m_0 – маса сухого зразка після сушіння в режимі, що відповідає атмосферному тиску за температури 100 °С, г.

Визначення ступеня ушкодження кератину за розчинністю вовняних ниток в децимолярному розчині лугу проводили за ДСТУ 2136-93 Волокна та нитки текстильні. Види, дефекти. Терміни та визначення. Точну наважку ниток масою 0,5000 г, клали в хімічну склянку, приливали 0,1 М розчин їдкого натру при температурі 65 °С з модулем ванни 50. Утворену систему ставили на одну годину в повітряний термостат з тієї самою температурою. Далі нитки фільтрували з допомогою лійки, промивали в дистильованій воді від лугу і нарешті обробляли тридцяти відсотковим розчином оцтової кислоти негативної реакції на луг з 0,1 %-вим фенолфталеїном. Нитки поміщали в бюкс та висушували при температурі 105 °С до сталої маси. Різниця мас зразка до і після обробки, що віднесена до маси сухого зразка ниток, виражена у відсотках, і є ступенем ушкодження кератину [46].

Визначення рН водної витяжки із вовняних ниток проводили згідно із ДСТУ ISO 3071:2015 Матеріали текстильні. Визначення рН водної витяжки методом кислотно-основного титрування.

Визначення йодного числа вовняних ниток проводили методом йодометричного титрування. Йодне число являє собою показник, який характеризує ступінь ненасиченості органічних сполук. Йодне число виражають кількістю грамів йоду, яка може приєднатися до кратних зв'язків досліджуваної речовини масою 100 г. Йодне число вовняних ниток експериментально визначали за поглинанням 0,4 М розчину йоду в калій йодиді за температури 20 °С на протязі однієї години. Потім відбирали аліквоту розчину йоду, який залишився після поглинання і титрували її 0,02 М стандартним розчином натрій тіосульфату до залишкового світло-жовтого кольору, тоді вже додавали 0,5 відсотковий розчин крохмалю і дотитровували до зникнення забарвлення синього кольору [47].

Йодне число ЙЧ вовняних ниток розраховували за рівнянням (2.4):

$$\text{ЙЧ} = \frac{3,452 \times (a - b)}{Q}, \quad (2.4)$$

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

Дослідження зразків вовняних ниток проводили методом рентгеноструктурного аналізу (РСА). РСА – це фізичний метод дослідження речовини, відноситься до дифракційних методів аналізу, поширений метод аналізу для дослідження структури кристалічних речовин. В основі РСА лежить явище дифракції рентгенівських променів на кристалічних ґратках речовин [48].

Для дослідження структури кристалу потрібне випромінення з довжинами хвиль близько 0,10 нм, що співрозмірно з розміру атома.

З допомогою методу РСА дослідники визначають будову різних речовин на атомному рівні, а саме, різновид просторових груп кристалічних комірок, групи симетрії кристалів, їх форму й розміри, ступінь кристалічності

Метод РСА можна використовувати для досліджень неорганічних і органічних речовин, сплавів, металів, природних мінералів, полімерів, рідин аморфних речовин, білків, нуклеїнових кислот.

Найбільш вдалим є використання методу РСА при встановленні атомної будови кристалів, котрі за визначенням мають періодичність у своїй структурі та фактично самі є природними дифракційними ґратками рентгенівського випромінювання.

Для решти матеріалів кристал слід створити. Це складна та важлива частина методу РСА.

Прилади для дифрактометричних досліджень називаються рентгенівські дифрактометри. Їх використання скорочує тривалість досліджень, підвищує чутливість та точність вимірювань. Лічильник дифрактометра записує інтенсивність рентгенівської дифракції в вузькому інтервалі кутів на будь-якому моменті дослідження.

Дифракційну картинку реєструють приладом послідовно. Тому інтенсивність первинного променю має бути стабільною у часі, а схема зйомки має бути фокусує для збільшення інтенсивності випромінювання при кожній точці реєстрації.

Головними вузлами дифрактометрів є: джерело рентгенівських променів, детектор реєстрації дифрагованого випромінювання, гоніометр,

Дифрактометри використовують фокусування з плаского зразка за методом Бреґа-Брентано, котрий допускає процес обертання зразків у власній площині.

Джерелом випромінювання є щілина лічильника, яка розташовується на колі, в середині якого розташований плаский зразок. Джерело випромінювання, що лежить на фокусує колі є проєкцією фокуса

рентгенівської трубки. Різниця між первинним пучком у горизонтальній та вертикальній площинах обмежена з допомогою наявності змінних щілин.

На гоніометричному пристрої установлюють зразок, детектор та усі деталі, що визначають геометричні параметри зйомок. Зразок з лічильником переміщують з використанням синхронного електродвигуна при зйомці дифрактограми [48].

Швидкість обертання досліджуваного зразка і лічильника регулюють з допомогою редуктора. Досліджуваний зразок вкладають до спеціальної приставки і з допомогою неї при зйомці зразок може обертатися відносно нормалі до площини, котра відбиває промені.

РСА дає змогу аналізувати полікристалічні й монокристалічні аналіти, у вигляді об'ємних матеріалів та плівок.

Структурні зміни, які відбуваються у волокнах вовняних ниток одержали методом рентгеноструктурного аналізу. Необроблені нитки та нитки, оброблені у середовищі органічних розчинників перхлоретилену та та Soltrol та висушені за температур 50 °C і 80°C, після чотирьох та десяти циклів обробок, досліджували на рентгенівському дифрактометрі STOE Transmission Diffractometer System STADI P.

Комплектація дифрактометра є стандартною: горизонтальний гоніометр на проходження, монокристал 111 Германію є увігнутим монохроматором, позиційно-чутливий лінійний детектор, приставка STOE Transmission Sample Holder, що працює методом на проходження та STOE Capillary Sample Holder, що працює за методом Дебая-Шеррера.

Технічні параметри рентгенівського дифрактометра: рентгенівське випромінювання, $\text{Cu } \lambda = 1,540598 \text{ \AA}$, $\text{K}\alpha_1$, Роздільна здатність (FWHM) $^\circ 2\theta$ при $^\circ 2\theta$. Відтворюваність $^\circ 2\theta$ при $^\circ 2\theta$.

Дослідження проводили в режимі: випромінювання мідне та фільтроване нікелем $\text{CuK}\alpha$, в основному режимі 20 mA, 30 kV, посилення $1 \cdot 10^4$, швидкість – 2 град. \cdot хв $^{-1}$, набір щілин від 2 : 8 до 2 : 1.

Зразок вовняних ниток, подрібнили у стан порошку, помістили в кювету. В якості ущільнювача матеріалу використовували вазелінове масло.

Інформацію розшифровували прямими методами з допомогою спеціалізованого програмного комплексу дифрактометра.

Визначення відносного ступеня кристалічності вовняних волокон проводили одержаними дифрактограмами зразків. За одержаними великокутовими дифрактограмами визначали відносний ступінь кристалічності необроблених вовняних ниток і ниток після чотирьох та десяти циклів обробок в середовищі органічних розчинників. Метод визначення полягає в тому, що для певної кількості експериментів профіль аморфного розсіювання проводять довільним, проте сталим для цієї кількості дослідів методом. В нашому випадку виділити достовірно внесок аморфної та кристалічної фаз у криву розсіювання неможливо. Але для розрахунку відносного ступеня кристалічності цей метод має деякі переваги: він достатньо простий. Якщо виникає похибка, то кожного разу однакова, тому це не впливає на точність відносних визначень [49].

Відносний ступінь кристалічності χ , % вовняного волокна розраховували за формулою (2.5):

$$\chi = \frac{Q_{кр}}{Q_{кр} + Q_{ам}} \cdot 100 \%, \quad (2.5)$$

де: $Q_{кр}$ – площа під кристалічною фазою, $см^2$, $Q_{ам}$ – площа під аморфною фазою дифрактограми, $см^2$.

3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Вироби з вовни мають довгий час використання і в процесі експлуатації їх піддають багаторазовому хімічному чищенню. Однак ці складні процеси впливають на хімічний склад, структуру, фізико-механічні та геометричні показники, споживацькі властивості. До прикладу, багаторазова обробка у середовищах органічних розчинників призводить до зниження міцності вовняних волокон. Відомості про вплив багаторазових обробок на структуру і властивості вовняних текстильних матеріалів мають неоднозначний характер. Так, у праці [42] показано, що у результаті багаторазового оброблення органічними розчинниками знижується міцність вовняних волокон, підвищується їхня розчинність у розчинах лугів, змінюється хімічний склад. Однак, інші джерела [50] говорять про підвищення зносостійкості вовняних виробів у результаті регулярного хімічного чищення. Отже, можна припустити, що питання багаторазових обробок миття – сушіння вовняних матеріалів в середовищі органічних розчинників викликає не лише науковий, але й практичний інтерес.

3.1. Вплив багаторазових обробок «миття-сушіння» на механічні та геометричні властивості вовняних текстильних матеріалів

Як відомо, розривальне навантаження та видовження на момент розірвання є основними механічними показниками якості та відповідності ниток і тканин та регламентовані Державними стандартами ДСТУ та/або технічними умовами ТУ 51. ДСТУ 2136-93 [51]. Для визначення розривального навантаження та видовження на момент розірвання вовняні нитки масою від одного до двох грамів обробляли у середовищі розчинників перхлоретилену та Soltrol протягом близько шести хвилин при модулі ванни, що дорівнює десяти. Далі текстильні матеріали віджимали доти, доки вміст розчинника не зменшувався до 30 відсотків. Вміст розчинника визначали

ваговим методом шляхом зважування зразків вовняного матеріалу до миття та після віджиму. Віджаті зразки сушили за температур 50 °С та 80 °С, а вже висушений матеріал провітрювали та витримували в ексікаторах у кондиційних умовах. Цикл миття – сушіння проводили десять разів.

Розривальне навантаження та видовження на момент розірвання визначали за стандартними методиками після кожної обробки [51]. Залежності розривального навантаження P , N та видовження на момент розірвання ϵ , % від кількості обробок n , при температурах 50 °С та 80 °С представлені в таблиці 3.1 для розчинника Soltrol і в таблиці 3.2. – для ПХЕ. На рисунку 3.1 зображена графічна залежність розривального навантаження вовняних ниток від кількостей обробок, а на рисунку 3.2 – аналогічна залежність видовження на момент розірвання.

Таблиця 3.1 – Механічні властивості вовняних ниток після багаторазових обробок миття – сушіння у середовищі Soltrol при 50 °С/80 °С

Показники ниток	До обробки	Кількість обробок миття – сушіння									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Розривальне навантаження, Н	16,5	16,3	16,2	16,2	16,2	15,8	15,6	15,2	15,0	15,1	15,2
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		16,3	16,2	15,9	15,8	15,8	16,0	15,7	15,6	15,5	15,4
Міцність від вихідної, %	100,0	98,8	98,2	98,2	98,2	95,8	94,5	92,1	90,9	91,5	92,1
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		98,8	98,2	96,4	95,8	95,8	97,0	95,2	94,5	93,9	93,3
Відносне видовження, %	20,0	18,9	17,9	17,6	17,5	17,5	17,4	17,3	17,2	17,5	17,9
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		19,0	18,5	18,5	18,6	18,5	18,4	18,3	18,2	18,3	18,4

З відомостей, наведених в таблиці і на графіках, можна побачити, що обробка ниток в перхлоретилені спричиняє більш значне зниження їхньої міцності, ніж обробка в Soltrol, причому стрімке падіння міцності вовняних ниток, які обробляли у середовищі перхлоретилену спостерігали вже після першого циклу миття – сушіння.

Криві залежності розривального навантаження від кількості циклів обробок вовняних ниток, які обробляли у середовищі Soltrol, не мають такого екстремального характеру. Різниця кривих двох розчинників може бути пояснена тим, що перхлоретилен є більш агресивним розчинником, ніж Soltrol, і протягом перших циклів обробки інтенсивніше видаляє жири з вовняних волокон.

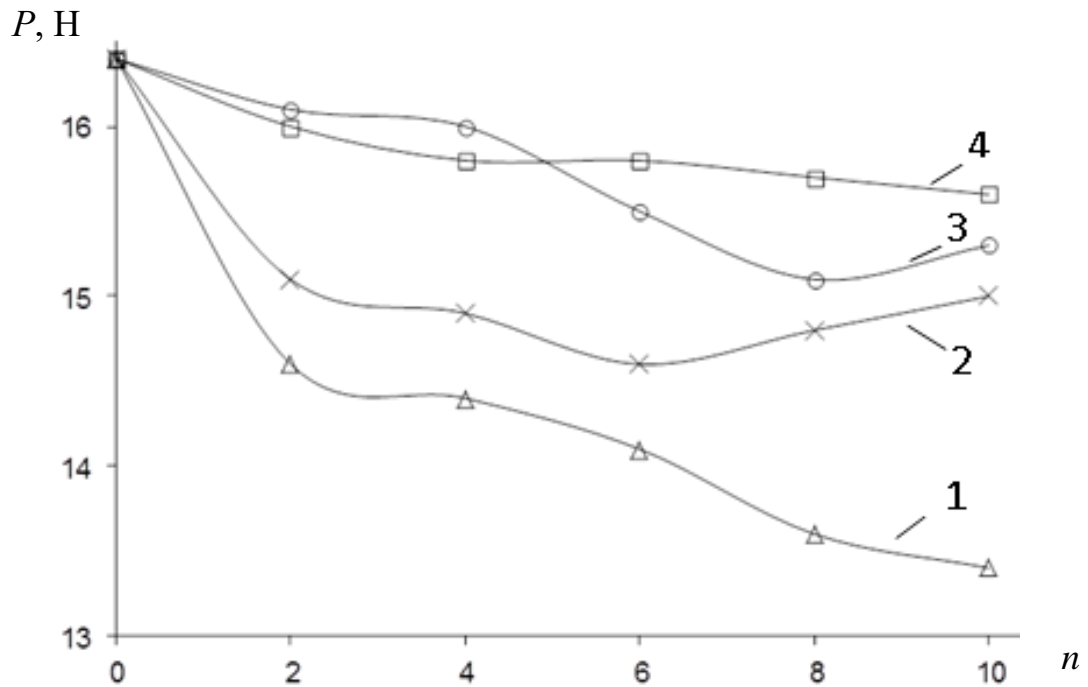
Таблиця 3.2 – Механічні властивості вовняних ниток після багаторазових обробок миття – сушіння у середовищі ПХЕ при 50 °С / 80 °С

Показники ниток	До обробки	Кількість обробок миття – сушіння									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Розривальне навантаження, Н	16,5	15,5	15,1	15,0	15,0	14,7	14,5	14,7	14,9	15,0	15,1
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		15,2	14,6	14,4	14,4	14,3	14,1	13,7	13,5	13,4	13,3
Міцність від вихідної, %	100,0	93,9	91,5	90,9	90,9	89,1	87,9	89,1	90,3	90,9	91,5
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		92,1	88,5	87,2	87,2	86,7	85,5	83,0	81,8	81,2	80,6
Відносне видовження, %	20,0	18,5	17,4	17,1	17,1	16,9	16,8	16,9	17,2	17,5	17,7
		/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
		18,4	17,2	17,0	17,1	16,7	16,5	16,2	16,0	16,1	16,2

Таким чином, найсильніше руйнує міцність вовняних ниток цикл обробок в перхлоретилені при 80 °С, дещо менше – при 50 °С, ще менше впливає цикл обробок в Soltrol при 50 °С і найменше – Soltrol при 80 °С.

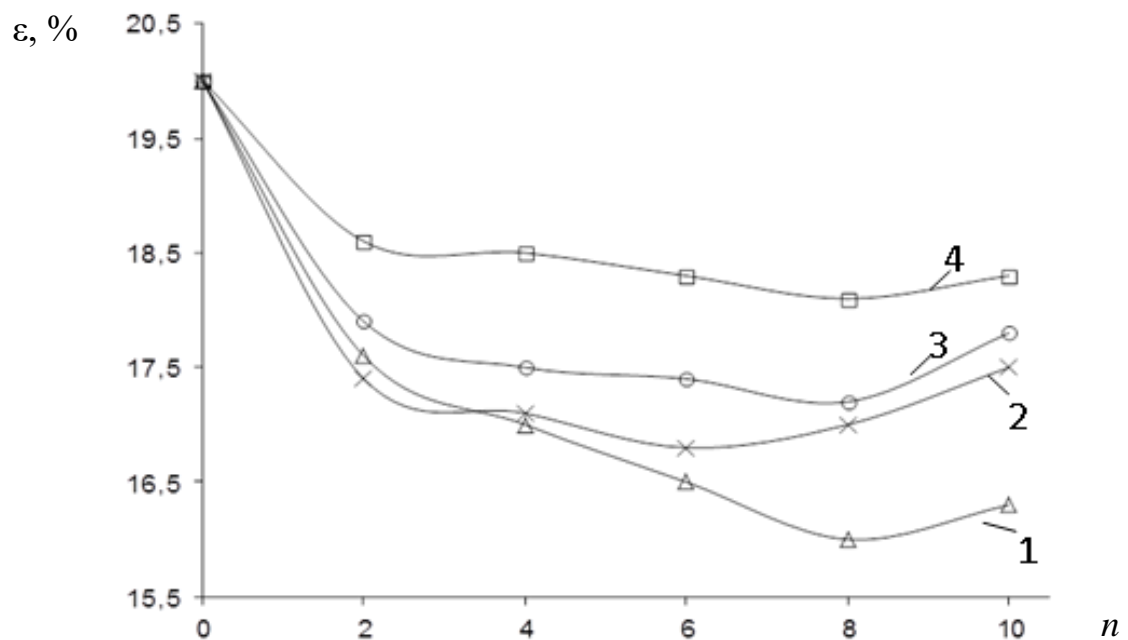
Отже, багаторазові обробки вовняних текстильних ниток у середовищах органічних розчинників із наступним сушінням їх за підвищених температур призводять до падіння міцності цих ниток на 5,0 – 18,0 % після десяти циклів таких обробок [52].

Найбільш суттєве падіння міцності вовняних ниток викликає багаторазова обробка у середовищі перхлоретилену за температури сушіння 80 °С. Мінімальні втрати міцності спостерігаються при обробках в Soltrol та наступним сушінням за температури 80 °С.



1 – ПХЕ 80 °C; 2 – ПХЕ 50 °C; 3 – Soltrol 50 °C; 4 – Soltrol 80 °C.

Рисунок 3.1 – Залежність розривального навантаження P, H від кількості циклів обробок миття – сушіння n



1 – ПХЕ 80 °C; 2 – ПХЕ 50 °C; 3 – Soltrol 50 °C; 4 – Soltrol 80 °C.

Рисунок 3.2 – Залежність відносного видовження під час розривання, $\varepsilon, \%$ від кількості циклів обробок миття – сушіння, n

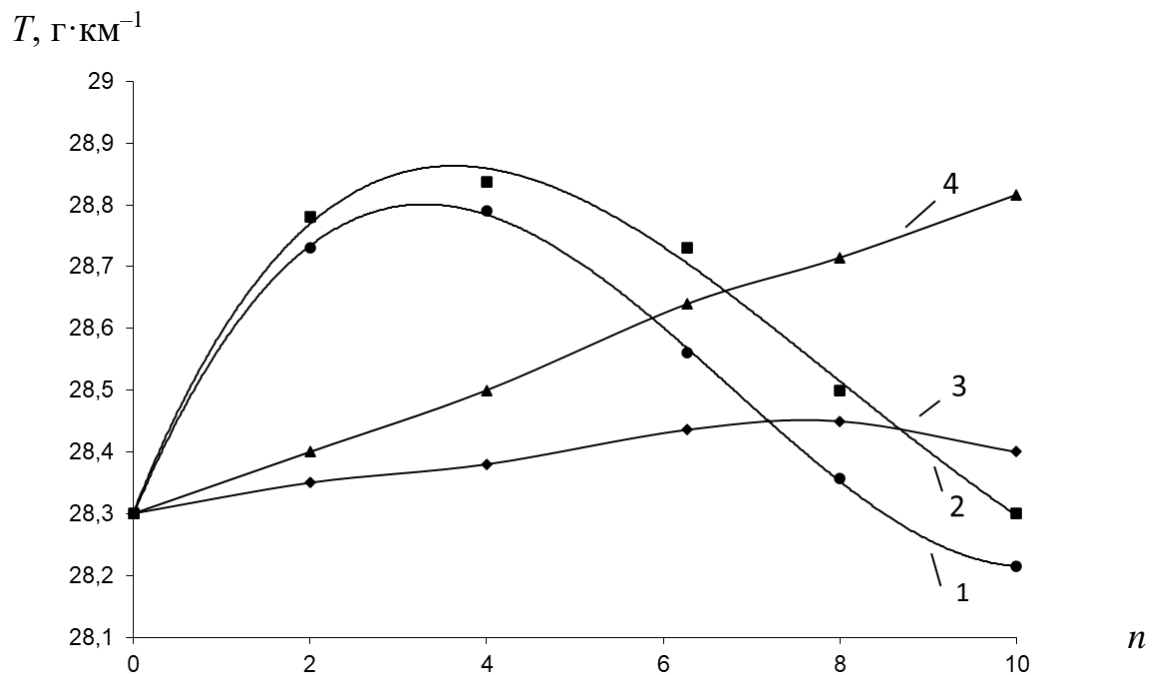
Одним з показників геометричних властивостей текстильних ниток є їхня лінійна густина T , $\text{г}\cdot\text{км}^{-1}$, що показує масу одного км нитки, виражену у грамах. Оскільки нами вже були досліджені деструктивні процеси, які проходять у вовняних волокнах під дією багаторазових обробок миття – сушіння в середовищі органічних розчинників, закономірно було припустити, що ці процеси позначаються також і на геометричних розмірах вовняних ниток, а саме, на їхній лінійній густині. Виміряні дані лінійної густини вовняних ниток T , $\text{г}\cdot\text{км}^{-1}$ до і після n циклів обробок показані в таблиці 3.3, а графічні залежності лінійної густини від кількості обробок показані в на рисунку 3.3.

Таблиця 3.3 – Геометричні властивості вовняних ниток до і після багаторазових обробок у середовищі ПХЕ і Soltrol (KWL)

Розчинник / температура	Лінійна густина ниток T , $\text{г}\cdot\text{км}^{-1}$ після певної кількості циклів обробки n										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПХЕ/50	28,3	28,5	28,7	28,7	28,8	28,7	28,6	28,5	28,4	28,3	28,2
KWL/50	28,3	28,6	28,8	28,8	28,8	28,7	28,7	28,6	28,5	28,4	28,3
KWL/80	28,3	28,3	28,3	28,4	28,4	28,4	28,4	28,5	28,5	28,4	28,4
ПХЕ/80	28,3	28,4	28,4	28,5	28,5	28,6	28,6	28,7	28,7	28,8	28,8

Графічні залежності 3.3 показують, що зміни лінійної густини вовняних ниток, які сушили за температур 50 °С і 80 °С, мають різний характер. Лінійна густина ниток, які сушили за температури 50 °С, після миття – сушіння спочатку зростає, а приблизно після п'ятого циклу починає зменшуватися. Збільшення лінійної густини ниток протягом першої половини циклів обробки, ймовірно, пов'язане зі збільшенням поперечних розмірів вовняних волокон за рахунок розпушення їхньої структури в поперечному напрямку. При цьому зростають розміри мікропор і макропор волокон також в поперечному напрямку та розривом поперечних зв'язків, які з'єднують між собою макромолекули, що належать до різних гістологічних

прошарків вовняних волокон при їхньому набряканні в середовищі органічного розчинника. Молекули Soltrol мають більший мольний об'єм, ніж перхлоретилен, і сприяють більшому розпушенню структури.



1 – ПХЕ 50 °С; 2 – Soltrol 50 °С; 3 – Soltrol 80 °С; 4 – ПХЕ 80 °С.

Рисунок 3.3 – Залежність лінійної густини вольняних ниток T , г·км⁻¹ від кількості циклів обробки, n

Інша причина, яка викликає збільшення лінійної густини вольняних ниток, є зростання фрикційної взаємодії волокон у складі нитки за рахунок збільшення шорсткості їхніх поверхонь. Це призводить до незначної усадки нитки на 1,0 – 1,5 % при перших циклах обробки [53].

В процесі другої половини циклів обробки миття – сушіння вольняних ниток структура волокон починає ущільнюватися в поперечному напрямку, що пов'язано зі збільшенням ролі термоокисних процесів, з утворенням нових поперечних зв'язків та частковим руйнуванням лусочкового шару – вилущуванням, згладжуванням лусочок.

Лінійна густина ниток, які оброблялися в розчиннику Soltrol і висушувалися при температурі 80 °С, змінювалася незначною мірою. Можна

припустити, що в даному випадку процеси ущільнення структури і розпушення взаємно компенсовані і проходять здебільшого у поверхневих шарах вовняних волокон.

3.2 Гігроскопічні властивості вовняних ниток при багаторазових обробках у середовищі органічних розчинників

Волокна вовни, з яких складаються вовняні текстильні матеріали мають низку таких гігроскопічних властивостей, які зумовлюють певну складність проведення таких опоряджувальних і технологічних операцій, як колорування, різноцільове просочування, в т. ч. хімічне чищення. Високий вміст вологи у складі вовняних матеріалів призводить до їхнього усадження в результаті обробки у середовищах органічних розчинників [54].

Також обробка виробів з вовни в барабанах машин хімічного чищення значною мірою впливає на гігроскопічні властивості текстильних матеріалів. Це є результатом процесів деструкції і змін надмолекулярної структури капілярно-пористої системи вовни і самого поверхневого шару вовняних матеріалів.

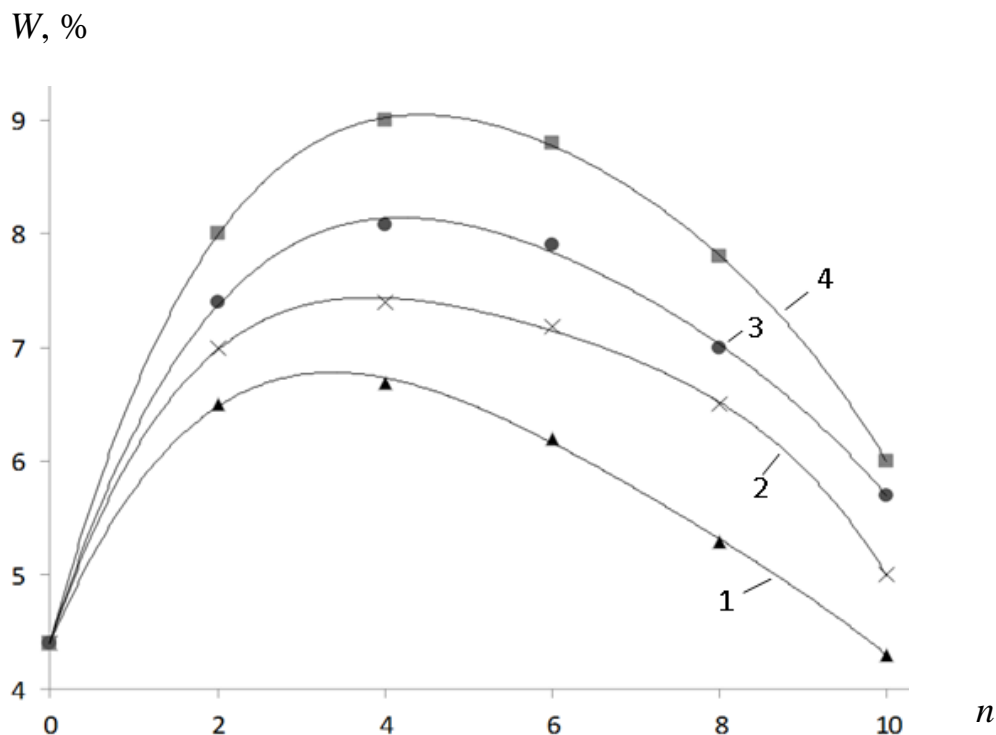
Поглинання водяних парів волокнами вовни здебільшого відбувається за рахунок аморфних ділянок вовняних волокон. Проте, через наявність в кератинових макромолекулах значного числа бічних замісників, що мають різні розміри, молекули води можуть потрапляти не лише в аморфні, а й у кристалічні ділянки вовняного волокна з утворенням кристалогідратів [55]. Також вода може потрапити у дефекти кристалічних ділянок вовняних волокон, коли ці ділянки містять полярні функціональні групи, як і самі молекули води.

Таким чином було припущено, що зміна гігроскопічних властивостей вовняних текстильних матеріалів після багаторазових обробок миття – сушіння у середовищі органічних розчинників буде вказувати на структурні зміни різних рівнів цих матеріалів в результаті таких обробок.

Вовняні нитки промивали окремо в органічних розчинниках перхлоретилені та Soltrol при температурі 18 – 20 °С і сушили за температур 50 °С та 80 °С. Обробку у кожному розчиннику і при кожній температурі повторювали десять разів. Залежність гігроскопічності W , % від кількості обробок n , при температурах 50 °С та 80 °С показана у таблиці 3.4 і на рисунку 3.4. Одержані експериментальні дані показують наступну залежність: при багаторазових обробках вовняних ниток органічними розчинниками гігроскопічність усіх досліджуваних зразків збільшується. Вже після першої обробки органічні розчинники видаляють з пор волокон жири і забруднення, таким чином збільшується об'єм пор і полегшується потрапляння води у них. Орієнтовно після половини циклів обробок вологопоглинання усіх зразків ниток знижується майже симетрично до того, як воно перед тим зростало. Цей процес можна пояснити ущільненням структури вовни і процесами старіння і зменшення лусочок вовняних волокон.

Таблиця 3.4 – Гігроскопічні властивості вовняних ниток після багаторазових обробок миття – сушіння у середовищі ПХЕ і Soltrol

До обробки	Кількість обробок миття – сушіння органічним розчинником									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ПХЕ 50 °С										
4,4	5,8	6,8	7,0	7,1	7,0	6,9	6,7	6,5	6,0	5,0
ПХЕ 80 °С										
4,4	5,5	6,2	6,3	6,3	6,1	6,0	5,5	5,1	4,5	4,0
Soltrol 50 °С										
4,4	6,0	7,2	7,5	8,0	7,9	7,7	7,3	7,0	6,5	6,0
Soltrol 80 °С										
4,4	6,2	7,9	8,3	9,0	8,9	8,6	8,2	7,5	7,0	6,5



1 – ПХЕ 80 °C; 2 – ПХЕ 50 °C; 3 – Soltrol 50 °C; 4 – Soltrol 80 °C.

Рисунок 3.4 – Залежність вологопоглинання W , % від кількості циклів обробки миття – сушіння, n

Для подальших досліджень гігроскопічних властивостей вовняних текстильних матеріалів використовували метод термограм сушіння [45]. Метод термограм на основі випробувань сушіння зразка текстильного матеріалу дає змогу одержати дані про диференційні гігроскопічні властивості цього матеріалу для молекул води, яка має різні форми зв'язку з волокном. За методом термограм сушіння можна додатково визначити питому поверхню пор вовняних волокон, у тому числі об'єм мікропор та макропор у них.

За своєю структурою фібрили вовни є колоїдними капілярними дисперсними системами, де дисперсійним середовищем є вовняні волокна, а дисперсною фазою – молекули води. Проте у результаті взаємодії волокон з водою проходять зміни їхніх фізико-механічних та структурних властивостей через молекулярний характер зв'язку вологи і матеріалу.

Молекули води з розвиненою поверхнею вовняного волокна

з'єднуються за рахунок таких видів взаємодії: фізико-механічної, фізико-хімічної та суто хімічної. Причому найменша кількість хімічно зв'язаної води перебуває у кутикулі вовняного волокна, а найбільша її кількість – у макромолекулах некератинових поліпептидів кортексу. І внесок полярних груп у загальну кількість хімічно зв'язаної води є незначним, з чого можна зробити висновок про провідну роль пептидних зв'язків у хемосорбції води.

Для характеристики процесів масопереносу і теплопереносу більш придатна фізико-хімічно зв'язана або адсорбційна вода у порах волокон. За теоріями адсорбції, адсорбцію поділяють на полімолекулярну і мономолекулярну. Коли молекули води взаємодіють із активними ділянками поверхні вовняного текстильного матеріалу найбільш міцним є зв'язок якраз мономолекулярного її шару за рахунок водневих зв'язків. У наступних шарах води, які знаходяться далі від поверхні матеріалу, ніж мономолекулярний, сили водневих зв'язків швидко зменшуються [56].

Проміжний стан між фізико-хімічно зв'язаною водою та механічно утримуваною у об'ємі волокон посідає волога яка утримується там за допомогою сил осмосу які діють при набряканні гідрофільних колоїдних систем, у т. ч. високомолекулярних сполук. Головною умовою утримання осмотично зв'язаної води є одnobічна дифузія її молекул через напівпроникні мембрани-оболонки осмотичних комірок вовняних текстильних матеріалів, роль яких відіграють асоційовані макромолекули кератину вовни. Процес набрякання проходить інтерміцелярним шляхом, тому що адсорбція води впливає на міжплощинні відстані всередині волокон впливає незначним чином.

До механічно утримуваної форми зв'язку води з волокном належить вода, яка утримується у макрокапілярах, які мають радіус більший за $1 \cdot 10^{-7}$ м та в мікрокапілярах, які мають радіус від $1 \cdot 10^{-8}$ м до $1 \cdot 10^{-7}$ м. Крім цього, до такого типу вологи належить вода, яка потрапляє на поверхню вовняних матеріалів при безпосередньому контакті, вода між окремими волокнами нитки і між нитками у вовняній тканині.

Метод термограм сушіння полягає в тому, що вологий досліджуваний зразок вовняного текстильного матеріалу сушили за умови сталої температури. Під час проведення експерименту під час сушіння зразків одночасно записували два ряди даних кінетичних кривих: термограму сушіння, тобто криву зміни температури у часі термограміграму – криву зміни маси зразка у часі. На першій кривій відмічали т. з. критичні точки, які за тривалістю процесу сушіння і вологості зразка відповідають періодам видалення різної за типом зв'язку вологи з матеріалом при їхньому сушінні. Шляхом проєктування критичних точок на вісь абсцис кривої сушіння визначали вологість зразка, яка відповідає найбільшому вмістові вологи певної форми та певного типу її зв'язку з волокном. Співвідношення з визначення кількості різних форм зв'язку води і питомої поверхні волокон, опис експериментальної установки наведені в праці [45].

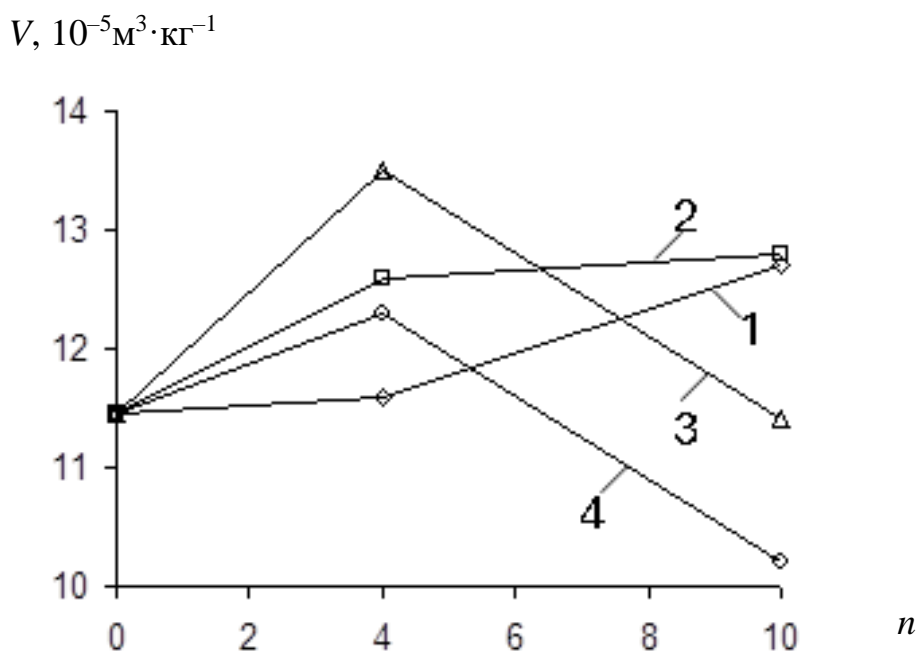
Досліджували гігроскопічні властивості вовняних ниток після чотирьох та десяти циклів обробок в середовищі органічних розчинників перхлоретилену та Soltrol за температур 50 °C та 80 °C та отримали термограми сушіння, що показано у таблиці 3.5.

Найбільш стрімке зростання повної, гігроскопічної й адсорбованої вологи присутнє для вовняних ниток після чотирьох циклів обробок у середовищі розчинника Soltrol за температури сушіння 50 °C. Підвищення температури сушіння до 80 °C, а також збільшення циклів обробок від чотирьох до десяти призводять до зниження вмісту вологи у волокнах внаслідок перебігу процесів термоокисної деструкції та прискоренню процесів старіння текстильних матеріалів. Якщо ці процеси супроводжує збільшення розмірів мікропор, то наявні в системі окисники, зокрема кисень повітря більш глибоко потрапляє у внутрішньоволоконний простір, що в свою чергу підсилює перебіг деструктивних процесів.

Графічна залежність об'ємів мікропор та макропор від кількості циклів обробки у середовищі органічних розчинників зображена на рисунках 3.5 і 3.6 відповідно.

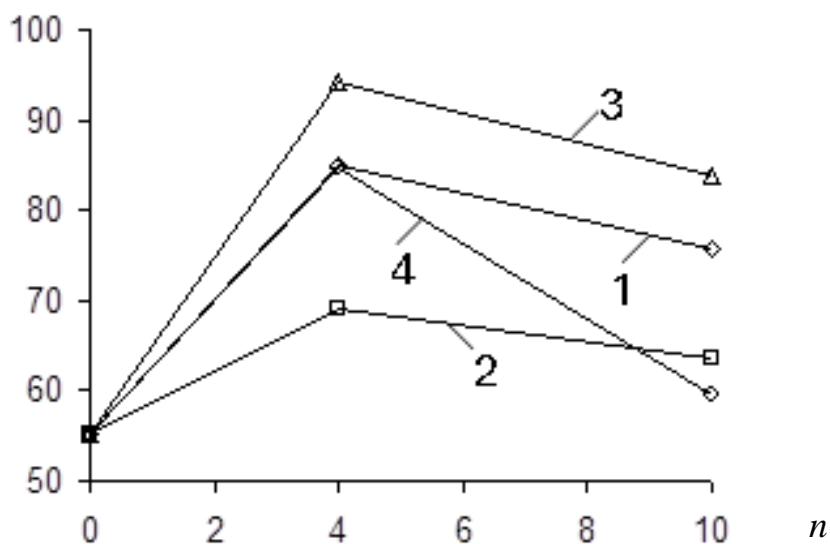
Таблиця 3.5 – Вологообмінні властивості вовняних ниток після багаторазових обробок у середовищі ПХЕ і Soltrol (KWL)

Нитка: розчинник/ температура/ кількість циклів	Вміст вологи, %				Об'єм $\times 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$		Питома поверхня, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
	всієї	Гігро- скопичної	адсорбованої		мікропор	макропор	
			полішару	моношару			
до обробки	80,6	25,4	14,0	3,7	11,5	55,2	126,1
ПХЕ/50/4	106,2	21,2	9,6	3,5	11,7	85,1	119,1
ПХЕ/50/10	101,3	25,6	12,8	2,8	12,9	75,8	94,6
ПХЕ/80/4	94,6	25,6	13,0	3,5	12,7	69,1	115,7
ПХЕ/80/10	87,2	23,5	10,7	3,4	12,9	63,8	115,7
KWL/50/4	119,6	31,1	17,6	4,0	13,6	94,2	136,6
KWL/50/10	106,1	22,3	10,9	3,7	11,5	83,9	126,1
KWL/80/4	112,0	27,4	15,1	4,1	12,4	84,7	141,1
KWL/80/10	82,1	21,8	11,6	2,6	10,3	59,6	86,6



1 – ПХЕ 50 °C; 2 – ПХЕ 80 °C; 3 – Soltrol 50 °C; 4 – Soltrol 80 °C.

Рисунок 3.5 – Залежність об'ємів мікропор V , $10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ від кількості циклів обробок, n

$V, 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$


1 – ПХЕ 50 °С; 2 – ПХЕ 80 °С; 3 – Soltrol 50 °С; 4 – Soltrol 80 °С.

Рисунок 3.6 – Залежність об'ємів макропор $V, 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$
від кількості циклів обробок, n

Із наведених графічних залежностей видно, що перші чотири цикли обробок призводять до значного об'єму макропор, що пояснюється розчиненням і подальшим вимиванням жиромістких речовин, в т. ч. забруднювачів у середовищах органічних розчинників і розпушенням структури вовняних волокон. При подальших обробках спостерігається цілком протилежний ефект: об'єми макропор зменшуються, структура волокон ущільнюється.

Що стосується об'єму мікропор вовняних волокон, які обробляли у середовищі перхлоретилен, то він поступово зростає, що цілком відповідає припущенню щодо збільшення кількості і розмірів мікротріщин, які виникають внаслідок дії перхлоретилену на внутрішні шари вовняних волокон. Зростанню об'єму мікропор, ймовірно, сприяють також і процеси набрякання волокон текстильних матеріалів в органічних розчинниках, набрякання інколи проходить шляхом розсунення структурних елементів матеріалу на фібрилярному рівні або унаслідок зростання об'єму мікропор

[57]. Причому хлоровані вуглеводні на відміну від води утворюють з вовняними волокнами дисперсійні зв'язки, а не водневі.

Щодо зростання питомої поверхні, то для вовняних волокон після чотирьох обробок в середовищі Soltrol, ця тенденція має місце. Це пояснюється збільшенням радіусів мікропор під дією крупних молекул вуглеводневого розчинника та збільшенням вмісту аморфних ділянок у волокнах.

Слід зазначити, що гідрофільність природних волокон пов'язана не лише з наявністю розвиненої питомої поверхні волокон, але й із їхньою здатністю набрякати під дією парів води шляхом поглинання молекул води не лише поверхневими шарами волокон, але і всією масою текстильного матеріалу. Значення питомої поверхні вовняних ниток, які були визначені за сорбцією ними водяної пари, суттєво відрізняються від питомої поверхні таких самих волокон, але яка була визначена за низькотемпературною сорбцією азоту, яка становить $0,97 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [57].

Таким чином, проведені випробування показали, що хімічне чищення вовняних текстильних матеріалів у машинах супроводжуються перебігом всередині них масообмінних і теплообмінних процесів. Ці процеси значною мірою впливають на процеси вологообміну у вовняних матеріалах та на капілярно-пористу структуру волокон. Тому проведення багаторазових обробок текстильних виробів у середовищі органічних розчинників спричиняє небажані ефект старіння та погіршення їхніх споживчих властивостей.

При багаторазових обробках миття – сушіння змінюються гігроскопічні характеристики вовняних текстильних ниток. Максимальне зростання вологості ниток від 2,0 до 4,6 % спостерігається після чотирьох або п'яти циклів обробок, після наступних обробок вологість ниток поступово знижується. Зміни характеристик вологообмінну вовняних ниток пов'язані зі змінами в їхній капілярно-пористій структурі, та особливо з об'ємом макропор і мікропор цих ниток.

3.3 Вплив багаторазових обробок миття – сушіння на склад і структуру вовняних текстильних матеріалів

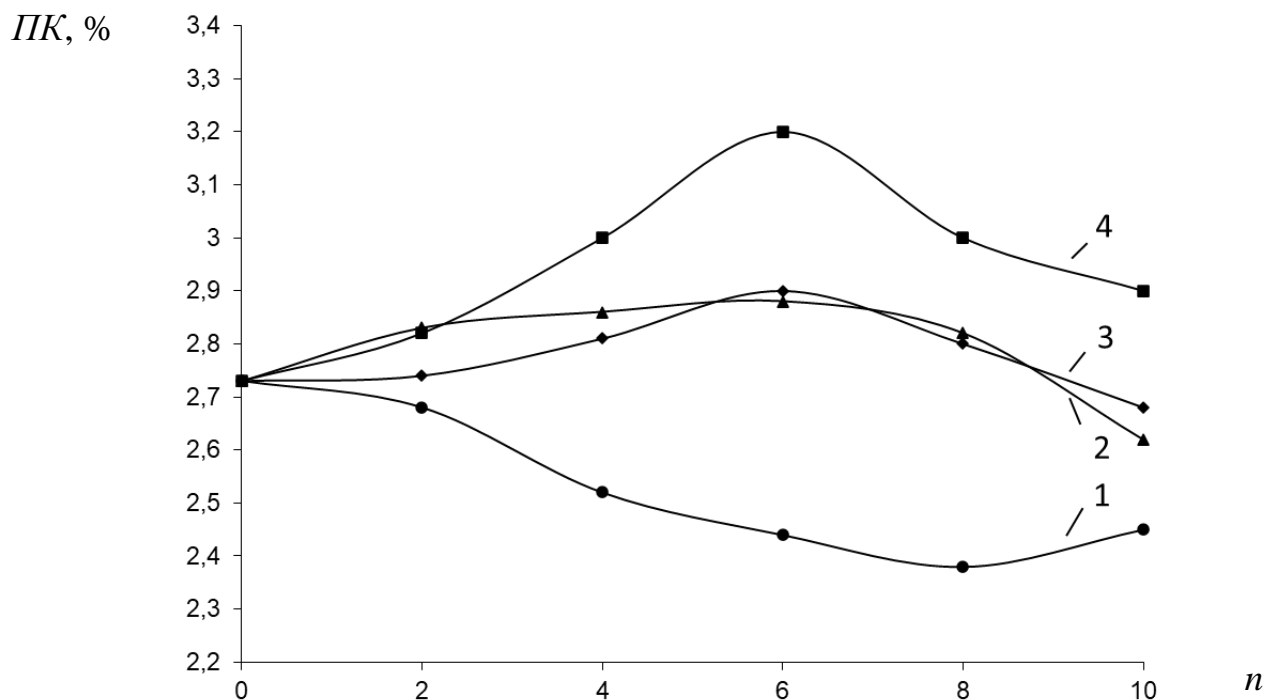
Існують відомості про прямо пропорційну залежність міцності вовняних волокон та їхньої розчинності в лузі [58]. Для інших вовняних текстильних матеріалів, а саме вовняних ниток та тканин, які відрізняються від волокон тим, що пройшли процеси обробки і опорядження, такої закономірності не спостерігається або інформація про це відсутня.

Визначали розчинність вовняних ниток у розчині лузі після багаторазових обробок у середовищі органічних розчинників та наступного сушіння. Щоб детальніше дослідити закономірності у змінах механічних властивостей вовняних ниток, а саме розривального навантаження R , N і відносного видовження на момент розривання ϵ , % досліджувані зразки розчиняли у 0,1 М розчині гідроксиду натрію при температурі 65°C, далі розчин лузі відтитровували 0,1 М соляної кислоти, за кількість лузі, що залишився у розчині розраховували ступінь ушкодження вовняних ниток. Результати досліджень ступеня ушкодження кератину, визначені за розчинністю вовняних ниток в гідроксиді натрію, наведені на рисунку 3.7.

Максимальне зростання розчинності ниток у розчині лузі спостерігається після п'яти – шести циклів обробок для зразків, які обробляли розчинником Soltrol та сушили за температури 50 °C. Розчинність зразків вовняних ниток, які обробили перхлоретиленом за температури сушіння 50 °C та в розчиннику Soltrol, висушених за температури 80 °C, зросла не званою мірою. А от розчинність зразків ниток, які обробляли в перхлоретилені за температури сушіння 80 °C, зменшилася порівняно з необробленими нитками.

Таким чином, багаторазові обробки вовняних ниток у середовищі обох розчинників та наступне сушіння за температури 50 °C спричиняє більший ступінь ушкодження кератину вовни за рахунок міжмолекулярних зв'язків, причому Soltrol унаслідок більшого мольного об'єму в порівнянні з

перхлоретиленом, може також руйнувати міжмолекулярні водневі зв'язки макромолекул.



1 – ПХЕ 80 °С; 2 – Soltrol 80 °С; 3 – ПХЕ 50 °С; 4 – Soltrol 50 °С.

Рисунок 3.7 – Залежність ступеня ушкодження кератину ПК, % від кількості циклів обробок, n

За температури сушіння 80 °С паралельно з процесами руйнування міжмолекулярних водневих зв'язків можуть проходити також процеси зшивання макромолекул, що призводить до зменшення розчинності досліджуваних зразків ниток. Перхлоретилен має більшу проникаючу здатність усередину волокон порівняно з вуглеводневим розчинником Soltrol і може викликати ущільнення за рахунок зшивання у більш глибоких шарах волокон [58].

Для неушкоджених волокон вовни збільшення ступеня зшивання може призвести до збільшення їхньої міцності і навпаки, міцність вовняних волокон має зменшитись зі зростанням кількостей розривів міжмолекулярних зв'язків. Вовняні нитки, які досліджували у цій праці пройшли певні стадії обробки: прядіння, колорування, і мають ушкодження в лусочковому шарі та мікротріщини. Тому кореляція між розчинністю досліджуваних ниток в

розчині лугу та їхньою міцністю не спостерігалася.

Таким чином, найменшу міцність мають зразки ниток, оброблені в перхлоретилені і висушені при 80 °С, котрі найменш розчинні в лугу. Зменшення розчинності вовняних ниток після обробок у порівнянні з необробленими нитками пояснюється зростанням ступеня зшивки кератинових макромолекул шляхом утворення додаткових сольових, водневих, дисульфідних, лантіонінових зв'язків, що спричиняє ущільнення внутрішніх шарів волокон.

Зменшення міцності на момент розірвання вовняних ниток, які мають структурні дефекти, при збільшеній зшивці макромолекул пояснюється тим, що внаслідок ущільнених внутрішніх шарів волокон можуть збільшуватися розміри мікротріщин всередині волокон. Так, відповідно до теорії крихкого руйнування полімерів, їхнє руйнування, спричинене механічним впливом починається з дефектних ділянок структури зі зростанням розмірів мікротріщин.

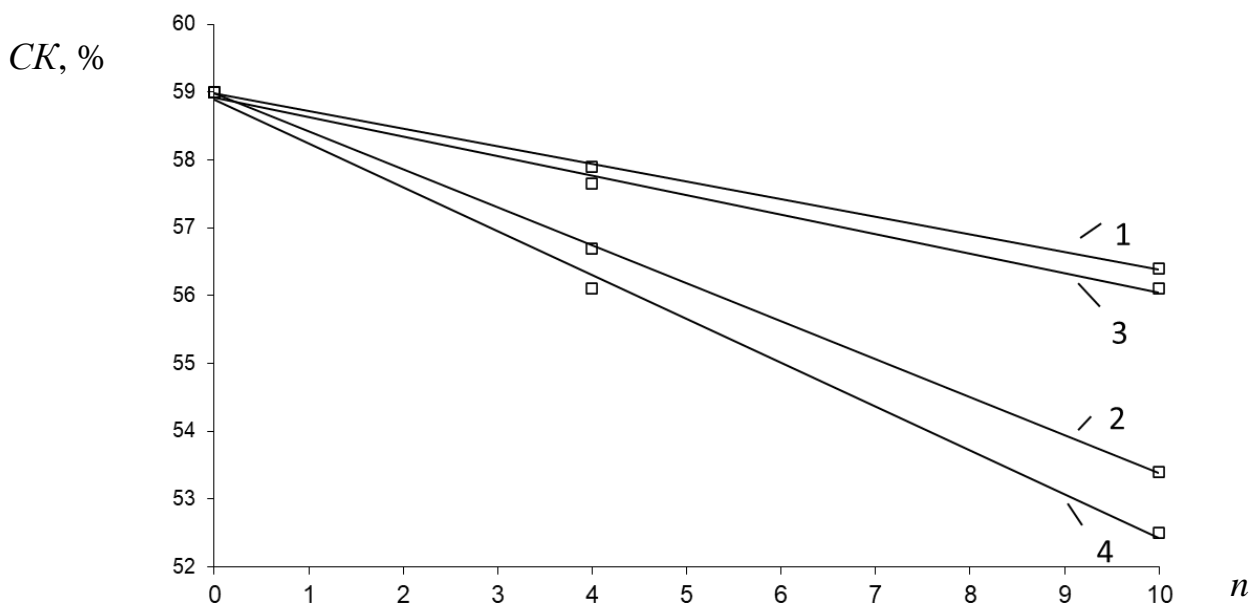
Структурні зміни, які відбуваються у волокнах вовняних ниток одержали методом рентгеноструктурного аналізу. Необроблені нитки та нитки, оброблені у середовищі органічних розчинників перхлоретилену та та Soltrol та висушені за температур 50 °С і 80°С, після чотирьох та десяти циклів обробок, досліджували на рентгенівському дифрактометрі STOE Transmission Diffractometer System STADI P.

Одержали великокутові дифрактограми [48], де виявлені чіткі рефлекси міжплощинних відстаней, які мають розміри 5,11 Å – 5,20 Å; 4,49 Å – 4,70 Å; 3,79 Å – 3,84 Å, 3,00 Å – 3,09 Å. Найбільша інтенсивність рефлексу міжплощинної відстані 5,11 Å – 5,20 Å, що корелює з відстанями між витками спіралей α -кератину. Інший інтенсивний рефлекс зафіксований при 4,49 Å – 4,70 Å, що відповідає відстані між ланцюгами β -кератину. Таким чином, волокна необроблених ниток складаються переважно з α -кератину і частково з β -кератину, а їхнє співвідношення змінюється в процесі обробок

за різних умов. Структура вовняних волокон здебільшого нерівноважна, тому можливі процеси релаксації.

Міжплощинні відстані Å; 3,79 Å – 3,84 Å, 3,00 Å – 3,09 Å найбільше корелюють з відстанями між бічними ланцюгами залишків амінокислот у кератині неушкоджених молекул вовни. Певні відхилення цих відстаней пояснюється зміною структури внаслідок обробок ниток при їхньому опорядженні.

На основі даних рентгеноструктурного аналізу розраховували відносний ступінь кристалічності необроблених вовняних ниток та ниток після чотирьох та десяти циклів обробок миття – сушіння. Залежність відносного ступеня кристалічності СК, % від кількості циклів обробок n , представлена на рисунку 3.8, а від сумарної тривалості сушіння τ , год, представлена на рисунку 3.9.

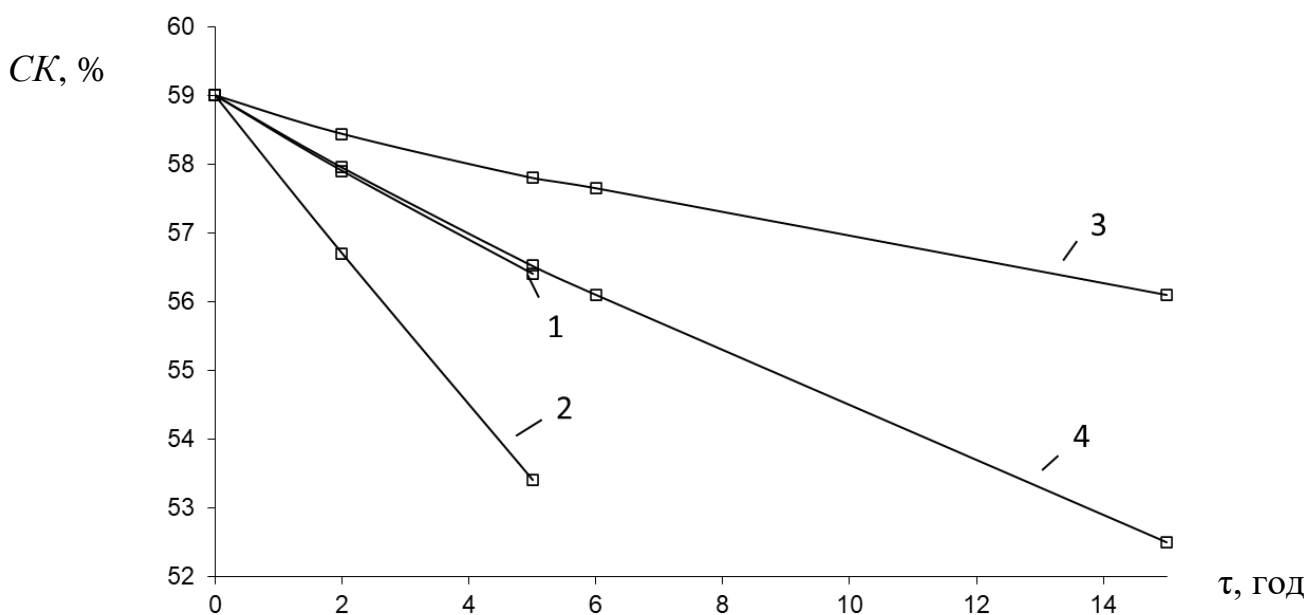


1 – ПХЕ 50 °C; 2 – ПХЕ 80 °C; 3 – Soltrol 50 °C; 4 – Soltrol 80 °C

Рисунок 3.8 – Залежність ступеня кристалічності СК, % від кількості циклів обробок, n

З наведених залежностей видно, що при збільшенні кількості обробок i , як наслідок, сумарної тривалості сушіння ступінь кристалічності вовняних

волокон знижується. Як підвищення температури сушіння до 80 °С, так і збільшення тривалості цього процесу, спричиняють суттєве зниження ступеня кристалічності. Рисунок 3.9 також показує, що за той самий сумарний час сушіння обробка у середовищі перхлоретилену більше знижує ступінь кристалічності ніж у середовищі Soltrol через більшу проникаючу здатність першого розчинника. Лінійна залежність ступеня кристалічності вовняних волокон від кількості циклів обробок вказує на те, його зниження є наслідком процесів термоокисної деструкції та термофлуктуаційних процесів в молекулах кератину вовни.



1 – ПХЕ 50 °С; 2 – ПХЕ 80 °С; 3 – Soltrol 50 °С; 4 – Soltrol 80 °С.

Рисунок 3.9 – Залежність ступеня кристалічності СК, % від сумарної тривалості сушіння τ , год

Відомості про зниження ступеня кристалічності вовняних волокон унаслідок багаторазових обробок миття – сушіння, які були одержані методом рентгеноструктурного аналізу корелюють з даними, одержаними при оцінці аморфності структури вовняних волокон шляхом поглинання ними йоду.

Ступінь деструкції вовняних волокон можна оцінити методом йодосорбції [47]. Чим більш високим є ступінь деструкції волокон, тим

більшею є сорбція ними йоду. Вільний йод, на відміну від інших галогенів, не здатний окиснювати дисульфідні зв'язки між макромолекулами у волокнах вовни. Кількість йоду, яку здатні приєднати волокна вовни, можна умовно розділити на три частини: перше – адсорбований йод, який вимивається у вільному вигляді, друге – зв'язаний йод, котрий не видаляється при промиванні вовни, третє – йод у вигляді йодид-йонів, який є у промивних водах.

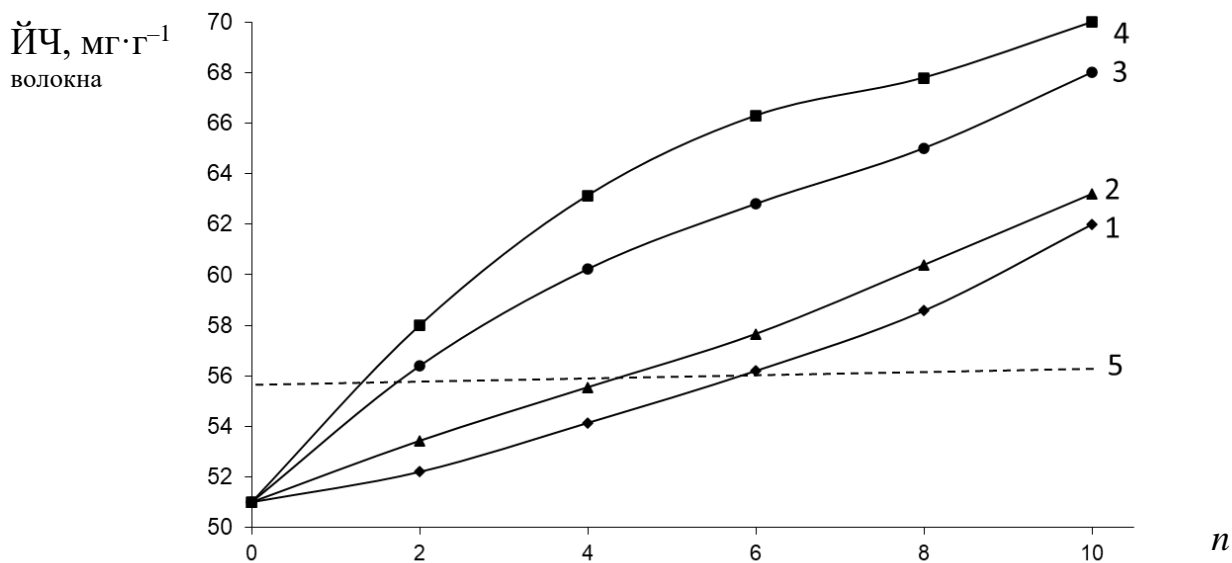
Молекули йоду з водних розчинів здатні потрапляти до аморфних ділянок структури вовняних волокон, тому ступінь поглинання йоду текстильним матеріалом може бути використана при оцінці змін аморфно-кристалічної структури вовняних волокон. Ступінь поглинання йоду ЙЧ, у мг йоду на один грам волокна оцінювали за йодним числом. Залежність йодного числа ЙЧ, $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ волокна від кількості циклів обробок вовняних волокон показана на рисунку 3.10.

Нульова точка графіка відповідає йодному числу необроблених зразків, які були знежирені у розчині тетрахлорометану на протязі п'яти хвилин за кімнатної температури, і висушені на повітрі. Оскільки необроблені нитки містять певну кількість природних жирів і замаслювачів, то їхнє йодне число більше, ніж в знежирених ниток за рахунок розчинення йоду в цих жирах.

Найбільш стрімке зростання йодного числа отримали для ниток, оброблених в середовищі Soltrol і висушених за температури 80 °С. Для цих самих зразків спостерігали найбільше зниження ступеня кристалічності. Схожі закономірності виявили для решти зразків – при збільшенні йодного числа знижується ступінь кристалічності.

Отже, при багаторазових обробках миття – сушіння вовняних ниток у середовищі органічних розчинників у процесі сушіння за підвищених температур проходять зміни надмолекулярної структури вовняних волокон, а саме – змінюється ступінь зшивання макромолекул кератину, понижується ступінь кристалічності. Причому утворення нових зв'язків між макромолекулами кератину призводить до порушення ближнього порядку у

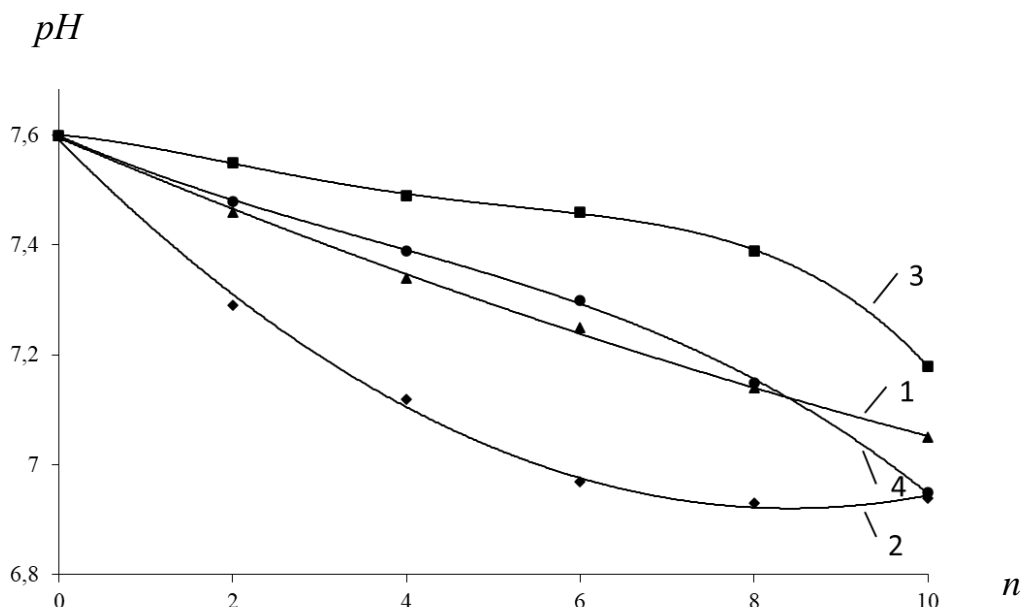
макромолекулах кератину, що зменшує ступінь кристалічності. Усі ці чинники призводять до зниження міцності вовняних волокон і, як наслідок, вовняних ниток.



1 – ПХЕ 50°C ; 2 – Soltrol 50°C ; 3 – ПХЕ 80°C ; 4 – Soltrol 80°C ;
5 – необроблені нитки.

Рисунок 3.10 – Залежність йодних чисел ЙЧ , $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$ волокна від кількості циклів обробки вовняних ниток n

На накопичення у вовняних нитках продуктів термоокиснення в результаті процесів багаторазового хімічного чищення вказує зміна кислотності середовища водної витяжки, одержаної з необроблених та оброблених зразків ниток. Перед обробками ниток водневий показник їхніх водних витяжок становив 7,6. В результаті десяти циклів обробки вовняних ниток у середовищі органічних розчинників перхлоретилену та Soltrol та висушених за температури 80°C водневий показник знизився до значення 6,9. Коли температура сушіння становила 50°C , то зниження величини рН було меншим. Таким чином, за високих температур процеси термоокиснення проходять більш інтенсивно. Залежність кислотності водних витяжок рН вовняних ниток від кількості циклів обробки вовняних ниток n показане на рисунку 3.11.



1 – ПХЕ 50 °C; 2 – ПХЕ 80 °C; 3 – Soltrol 50 °C; 4 – Soltrol 80 °C.

Рисунок 3.11 – Залежність рН водних витяжок вовняних ниток від кількості циклів обробок вовняних ниток n

Вміст природних жирів значною мірою впливає на властивості вовняних текстильних матеріалів. До складу жиру вовни входить низка органічних сполук – спиртів, кислот, естерів, які за своїм складом нагадують природні воски. Жири вовни мають низькі кислотні та йодні числа, що означає низький вміст вільних вищих жирних кислот та ненасичених сполук у її складі. Із вищих жирних кислот у вовні міститься міристинова кислота $C_{13}H_{27}COOH$ з температурою плавлення 54 °C, пальмітинова $C_{15}H_{31}COOH$ з температурою плавлення 63 °C тощо, а також циклічні спирти стерини – холестерол $C_{27}H_{45}OH$ з температурою плавлення 148 °C, ланостерол, 145 °C, аліфатичні спирти – церіловий $C_{26}H_{53}OH$, 79 °C тощо. У складі жирів вовни містяться також як етери, так і діестери α, β -алкандіолів та вищих жирних кислот з 18 – 25 атомами карбону. Жир вовни має нейтральну реакцію і, звичайно, не розчинний в воді. При видаленні зі складу жиру забруднень і продуктів омилення, а саме, вільних вищих жирних кислот, залишається ланолін. Необроблена вовна лише після стадії миття містить жирних речовин від 0,5 % до 1,5 %.

На вовняних нитках присутні також жирові речовини, які спеціально наносяться на волокна на стадії замаслювання перед кардочесанням для того, щоб зменшити їхню електризованість при терті цих волокон одне до одного та до деталей переробних машин. Замаслювачі являють собою водні емульсії з олеїноюю кислотою або соляровим маслом з додаванням емульгаторів та антиоксидантів.

Вміст жирів у необроблених вовняних нитках та нитках після двох, чотирьох, шести, восьми та десяти циклів обробок у середовищах органічних розчинників перхлоретилену та Soltrol та наступного сушіння за температур 50 °C та 80 °C визначали шляхом десятиразової екстракції діетиловим етером [59]. Результати визначень наведені у таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Вміст жирів у вовняних нитках до і після багаторазових обробок у середовищі ПХЕ і Soltrol та наступному сушінні при 50°C та 80 °C

Кількість циклів обробок	Вміст жирів, мг/г сухих волокон			
	ПХЕ		Soltrol	
	50 °C	80 °C	50 °C	80 °C
0	7,50	7,50	7,50	7,50
2	3,56	3,60	3,90	4,00
4	3,50	3,40	3,40	3,43
6	3,20	3,34	3,10	3,10
8	3,10	3,30	2,50	2,66
10	3,10	3,30	2,00	2,20

Результати досліджень вмісту жирів показали, що в необроблених вовняних нитках міститься 0,75 % жирів. Динаміка зміни вмісту жирів в залежності від кількості циклів обробок та температури сушіння показує, що найбільш суттєве вимивання жирів проходить вже на перших циклах обробок вовняних ниток. Так, лише після двох циклів обробки вовняних ниток в середовищі ПХЕ на нитках залишається лише 47,8 % жиру від вихідної його

кількості, а в середовищі Soltrol – 52,8 %. Тобто перхлоретилен при перших циклах обробок видаляє жир сильніше, ніж Soltrol. А от після усіх десяти циклів обробок спостерігається дещо протилежна картина. На вовняних нитках, які оброблялися перхлоретиленом, залишилося більше жирів, ніж на нитках, оброблених розчинником Soltrol. Це пояснюється тим, що кожен розчинник може екстрагувати переважно різні компоненти жиру вовни та замаслювачів. Ще однією причиною є більше ущільнення структури вовняних ниток при обробці їх в перхлоретилені та сушінні за підвищених температур, ніж при обробці в Soltrol. Наявність ущільненої структури перешкоджає вимиванню жирів. На користь цього припущення вказує вплив температури сушіння на зменшення вмісту жирових речовин, оскільки на зразках вовняних ниток, які були висушені за температури 80° С після наступного в середовищі органічного розчинника за температур від 18 °С до 20 °С залишається дещо більша кількість жирів.

ВИСНОВКИ

В процесі виконання кваліфікаційної роботи був проведений аналіз джерел науково технічної інформації відповідно до теми роботи, сформульовані мета та завдання, визначені методи дослідження та вибрані відповідні методики. В результаті проведення експериментальної роботи та обробки експериментальних даних було встановлено, що зростання кількості циклів обробок «миття – сушіння» вовняних ниток у середовищі органічних розчинників ПХЕ та Soltrol при підвищених температурах сушіння призводить до змін їхньої структури, а також механічних та фізико-хімічних властивостей, а саме:

- багаторазові обробки вовняних ниток у середовищі органічних розчинників з наступним сушінням за підвищених температур призводять до зниження їхньої міцності від 5 % до 18 % після 10 циклів обробок;

- найбільше зниження міцності вовняних ниток викликає багаторазова обробка в середовищі ПХЕ за температури сушіння 80°C. Мінімальне зниження міцності вовняних ниток спостерігається при обробках в розчиннику Soltrol з наступним сушінням за температури 80 °C;

- при багаторазових обробках «миття – сушіння» змінюються гігроскопічні властивості вовняних ниток. Максимальне зростання гігроскопічності на (2,0 – 4,6) % спостерігається після 4 або 5 циклів обробок, при наступних обробках гігроскопічність поступово знижується;

- зміни гігроскопічних характеристик вовняних ниток пов'язані зі змінами в капілярно-пористій структурі вовни, особливо зі змінами об'ємів макропор і мікропор;

- після після 10 циклів обробок «миття – сушіння» в середовищі органічних розчинників за температур 50 °C і 80 °C поступово знижується ступінь кристалічності вовняних волокон від 1,7 % до 6,5 %;

- максимальне зниження ступеня кристалічності викликає багаторазова обробка в середовищі ПХЕ за температури сушіння 80°C, що пояснюється сумісною дією температури і термоокисних процесів всередині волокон;

- при температурі сушіння 50 °C знижується ступень зшивки макромолекул кератину, а при 80 °C паралельно із процесами руйнування міжмолекулярних зв'язків проходять процеси зшивки макромолекул.

- багаторазові обробки в середовищі органічних розчинників призводять до зростання вмісту продуктів окиснення цистеїну в поверхневих шарах для зразків ниток, які оброблялись Soltrol, та у всьому об'єму волокон – для ниток, які оброблялись ПХЕ; це вказує на термоокисні процеси в кератиновому ланцюгу;

- при багаторазових обробках від 56 % до 73 % знижується вміст жирових речовин у вовняних нитках.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Emma K Doyle, Bruce A McGregor, James W V Preston , Phil I Hynd, The science behind the wool industry. Importance and value of wool production from sheep, *Animal Frontiers*, Vol. 11, Issue 2, March 2021, P. 15–23.
2. A. Ormerod (2020) Viability of Textile Manufacturing in Developed Economies in New Millennium, *The Journ. of The Textile Inst.*, 91:3, 187-204.
3. Бубенщикова Г. Хімічні методи удосконалення чищення текстильних виробів в органічних розчинниках / Г. Бубенщикова, С. Карван // Міжнар. наук. конф. "Новітні технології в текстильній пром." (Хмельницький, 9-11 жовт. 2012 р. – С. 65-68.
4. A. T. Nguyen (2023), "Textile Materials: Fibers & Yarns", Vietnam National University, HCMC, Vietnam, IBBN: 5064092419596
5. John A. Rippon. The Structure of Wool / Chapter 1. – Book Editor(s) : David M. Lewis, John A. Rippon. – 2023. – 78 p.
6. Ammayappan Lakshmanan. Physical and chemical properties of wool fibers / *Wool Fiber Reinforced Polymer Composites*, 2022. – P. 204-235.
7. Bradbury H. J. Chemistry and Structure of Keratin Fibers / H. J. Bradbury // *Advan. Protein Chem.*, 2015. – V. 27. – P. 111–121.
8. Avram, D., Nani, M. & Lupu, G. I. (2023). Ecological method of wool washing. *Annals of University of Oradea. Fascicle of Textiles, Leather work*, 24 (2).
9. Couture, S., Wang, H., & Bédard, J. (2022, June). Water Saving 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.
10. Treigienė R., Musnickas J. Solvent pretreated wool fabric permanent set and physical properties / *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 2023. 11– (1). – P. 37-40.
11. Hossain, M. S., Allafi, F. A. S., Ab Kadir, M. O., Lalung, J., Shaah, M. A. H. & Ahmad, M. I. (2022). Waterless processing of sheep's wool fiber in textile

industry with CO₂: Potential and challenge. *Journ. of cleaner production*, 285, 124819.

12. Abrahamsson K, Ekdahl A, Collén J, Pedersén M (2015). Marine algae—a source of trichloroethylene and perchloroethylene. *Limnol Oceanogr*, 40: 1321–1326.

13. Hossain, M. S., Allafi, F. A., Shaah, M., Kadir, M. O., Lalung, J. & Ahmad, I. M. (2022). The review on characterization of a sheep wool impurities and existing technique of cleaning: industrial and environmental challenge. *Journ. of Natural Fibers*, 19 (15), 8669-8687.

14. Atiyeh Zargarkazemi, Mousa Sadeghi-Kiakhani, Mokhtar Arami & S. Hajir Bahrami (2014) : Modification of wool fabric using prepared chitosan-cyanuric chloride hybrid, *The Journal of The Textile Institute*, DOI:10.1080/00405000.2014.906097

15. Dwyer, O., Kryder-Reid, E., & Filippelli, G. (2022). Dirty Laundry: A Toxic Heritage of Dry Cleaning, Indiana. *Toxic Heritage: Legacies, Futures, & Environmental Injustice*, 138.

16. Бубенщикова Г. Вплив процесів хімічного чищення на мікроструктуру вовняних матеріалів / Г. Бубенщикова, О. Єжевська // Сучасні технології в легкій промисловості та сервісі : зб. тез доп. Всеукр. н.-п. конф. за участю інозем. вчен., 18–19.05 2011 р. – Хм-й, 2011. – С. 53-54.

17. Barani H. & Haji A. *The Wool Handbook : Morphology, Structure, Properties, Processing, and Applications : The Textile Institute Book Series* (2024) Pages 309-326. Chapter 13 – Spectroscopic studies on wool fibers.

18. Kalita, B. B., Borah, M. P., Baruah, S. & Jose, S., (2023). Fabrication of hydrophobic surface on wool fabric using nano silica extracted from rice husk.

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

20. Bradbury J. *Theory of Shrinkproofing of Wool. Part V. Electron and Light Microscopy of Polyglycine on Fibers* // J. Bradbury, G. Rogers // *Text. Res. J.* – 2017. – V. 33. – № 4. – P. 453–458.

21. Proclamation 2th International Wool Textile Research Conference, Berkeley, Calif., 2021. – № 18. – P. 45, 743–757.

22. Fraser R. Structure of Wool Fiber / R. Fraser, F. Lennox // Text. Journal of Australia. – 2022.–V. 37.– № 1.– P. 120–124.

23. Grosvenor Anita J., Morton James D., Dyer Jolon M. Determination and Validation of Markers for Heat-Induced Damage in Wool Proteins / American Journal of Analytical Chemistry // 2022. – Vol.3 (6), p. 21 –28.

24. Xin John H., Ruoying Zhu, Junkai Hua, Jinsong Shen. Surface modification and low temperature dyeing properties of wool treated by UV radiation / Review of Progress in Coloration and Related Topics // 2016, 118 (4). P. 169 – 173.

25. Chemistry of the Natural Protein Fibers. Edition Asquith R.S. "Plenum Press", New York, London, 2017. – p. 198.

26. Campagne, C., Belhaj Rhouma A., Massika Behary, N., François, S., Vieillard, J. & Lanceron, C. (2023). The Multifunctionalization and Increased Lifespan of the Worsted Wool Fabric. Coatings, 13(4), 737.

27. Kulkarni V. Studies of the Some Wool Components: Cuticle, Skin Flakes and Cell Membrane Material / V. Kulkarni, H. Bauman // Text. Res. Journal. – 2020. – V. 50 (1). – P. 6–10.

28. Li, M., & Xue, W. (2023). Researches on Mechanism, Properties, Application of Oxidized–Stretched Wool Fiber. Fibers and Polymers, 24 (1), 131 – 141.

29. Фізико-хімія полімерів : підручник / Л. Масленнікова, С. Іванов, Ф. Фабуляк, З. Грушак. – К. : Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2019. – 313 с.

30. Стапай П. Сірковмісні сполуки вовни та їх роль у процесах росту вовни і формуванні фізико-хімічних властивостей волокон / П. Стапай, Н. Стахів, О. Смолянїнова, О. Грабовська, О. Тютюнник // Наукові праці НУХТ. – 2021. – 27(5):21-32.

31. Guo, S., Wang, H., Zhu, P. & Shi, J., (2023). Facile fabrication of an efficient flame retardant wool fabrics with antibacterial properties by zinc-based coating. *Thermochimic Acta*, 724, 179489.

32. Kawabata S., Masako N., Yamashita Y. Recent developments in evaluation technology of textiles and fiber: Toward an engineered design of textile performance // *J. of applied Polymer Science*. – 2018. – 83 (3). – p. 687–703.

33. Hearle J. Physical structure and fibre properties / Woodhead Publishing Series in the Textiles, 2021, p. 199 – 235.

34. Kai-Chiang Yang, Lu-Ping Huang, Mao-Cong Huang. Aby A. Thyparambil, Yang Wei. Effect of thermal treatments on the structural change and the hemostatic property of hair extracted proteins / *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* // 2020. – 190. – 110951.

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

36. Chilakamarry CR, Mahmood S, Saffe SNBM, Arifin MAB, Gupta A, Sikkandar MY, Begum SS, Narasaiah B. Extraction and application of keratin from natural resources: a review. *3 Biotech*. 2021 May;11(5):220.

37. Stephen G. Giteru, Derek H. Ramsey, Yakun Hou, Lei Cong, Anand Mohan, Alaa El-Din Ahmed Bekhit. Wool keratin as a novel alternative protein / A comprehensive review of extraction, purification, nutrition, safety, and food applications // 2023. 22(1). – P. 643 – 687.

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

39. Карван, С. Сучасний стан і перспективи розвитку текст. пром. України / С. Карван // *Сучасні технології в легкій промисловості та сервісі : зб. тез доп. Всеукр. н.-п. конф. за участю інозем. вчен., 18–19.05. 2011 – Хмельницький, 2011. – С. 6 – 8.*

40. Nusheng Chen, Cheng-Kung Liu, Eleanor M. Brown, Nicholas Latona. Environment-friendly treatment to reduce photoyellowing and improve UV-blocking of wool / *Polymer Degradation and Stability* // 2020, 181. –109319.

41. Семешко, О., Сарібекова, Ю., Асаулюк, Т., Скалозубова, Н., & Мясников, С. (2020). Розробка рецептури світлостабілізаторів для захисту фарбованого бавовняного трикотажу від світла. *Східно-Європейський журнал підприємницьких технологій*, 5 (6 (107), 20–32.

42. Карван С. Аналіз ефективності використання розчинників для хімічного чищення. Взаємозв'язок між властивостями, параметрами розчинності і полярності розчинників / С. Карван // *Вісн. ХНУ. Техн. науки.* – 2011. – № 4. – С. 138-1484.

43. ДСТУ ГОСТ 8.207:2008 Державна система забезпечення єдності вимірювань. Прямі вимірювання з багаторазовими спостереженнями. Методи обробки результатів спостережень. Основні положення.

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

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

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

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

48. 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.

49. 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 «ХПІ», 2017. – 72 с.

50. Moroz Richard and Roeveer 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.

51. ДСТУ 2136-93 Волокна та нитки текстильні. Види, дефекти. Терміни та визначення.

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

53. ДСТУ ГОСТ 28401:2006. Нитки текстильні. Метод визначення лінійної усадки (ГОСТ 28401-2001, IDT)

54. Curling Z. Wool Fiber Reinforced Polymer Composites / Z. Curling, J. Ormondroyd // *Textile Institute Book Series. Moisture interactions of wool, wool-based composites.* – 2022, p. 319–338.

55. Sorption behavior of water vapor on descaled wool fibers and wool / Hiromi Gocho, Toshinari Nakagima // *Sen-i gakkaiishi.* – *Fiber.* – 2014. – V 50. – № 7. – P. 321 – 325.

56. Хімічна кінетика та масообмін: навч. посібник / В. Калінчак, О. Черненко – Одеса: ОНУ імені І. І. Мечникова, 2017. – 186 с.

57. S. Benltoufa, F. Fayala, & S. Nasrallah, 2018 Capillary Rise in Micro and Macro Pores of Jersey Knitting Structure, *J. Eng. Fiber. Fabr.*, vol. 3, no. 3, p. 155–161.

58. Weclawowicz N., Einfflub organischer Nahrungsmittel auf die Struktur und Eigenschaften der Wool // *Textilpraxis international.* – 2014. – V. 29 (9). – P. 1065–1069.

59. ДСТУ ISO 3175-2:2003 Матеріали текстильні. Професійний догляд. Сухе та вологе хімічне чищення тканин і одягу. Частина 2. Процедура визначення характеристик після чищення з використанням тетрахлоретилену та оздоблення (ISO 3175-2:1998, IDT)