

Механізм дії комплексних хімічних препаратів на структуру короткого лляного волокна під час модифікації

For expansion of assortment of products with use of the modified flax fibre it is developed physical-chemical-mechanical a way of updating of a flax fibre with updating of emulsion with the complex chemical preparations on the basis of phosphate of urea and surface-active substances (SAS) before mechanical updating. The mechanism of action microemulsion of water+oil+ phosphate of urea + SAS on changes of structure of a flax fibre in process physical-chemical-mechanical updatings are submitted.

Вступ. Маркетингові дослідження кон'юнктури світового ринку й попиту на продукцію текстильної промисловості, які проведено на основі оглядів міжнародних виставок моди тканин і трикотажу («Premier-Vision» Paris, «Moda-In» Milan та ін.), свідчать, що лляні тканини, льономісні полотна та вироби з них є лідером не тільки тепер, а й на найближчу перспективу [1,2].

Нова концепція текстильних виробів припускає, що вони мають бути комфортні під час носіння, зручні в користуванні, пластичні та стійкі до деформування, легкі, всесезонні, а також екологічні. У цю концепцію повністю вписуються льономісні полотна та вироби з них завдяки унікальним природним і споживчим властивостям льону: малій здатності електризуватися, високій гіроскопічності, повітро- і теплопроникності. У комплексі всі ці властивості забезпечують створення комфортних виробів, що є довговічними, здатні переносити багаторазове прання і зберігати у експлуатації товарний вигляд протягом довгого терміну.

У західноєвропейській структурі споживання лляних тканин на одягово-білизняний асортимент припадає 60—75% їх виробництва, відповідно на споживання трикотажних полотен — 14—45%. На європейському ринку потреба в льоноволокні визначається в обсязі 120 тис. т на рік та має тенденцію до зростання. У тих самих об'ягах оцінюється попит й американського ринку. На цей час потреба у льоному волокні задовольняється на 70 — 80 %.

Нині широко рекламують матеріали й одяг з льономісної пряжі з використанням модифікованого (котонізованого) лляного волокна. Модифіковане лляне волокно у сортуваннях з хімічними волокнами мігрує на поверхню, надає суровій пряжі та виробам з неї природний колір льону. Естетична, екологічна і гігієнічна роль таких виробів уже досить обґрунтована.

Постановка проблеми. У програмах з розвитку лляного комплексу передбачається забезпечення внутрішнього ринку тканинами з льономісної пряжі на основі модифікованого лляного волокна. Тканини з льонобавовняної пряжі відрізняються доброю пластичністю, приємним туше, драпуванням, цікавим зовнішнім виглядом завдяки цінним властивостям натуральних лляних волокон — екологічності, гігієнічності та естетичності.

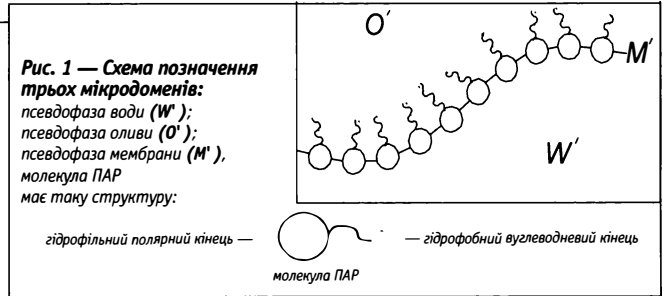
Основне завдання сучасних технологій модифікації короткого лляного волокна — це одержання волокна з незначною засміченістю, малим вмістом пухової фракції, лінійна густина якого близька до лінійної густини волокна, призначеного для змішування [3]. Модифіковане волокно можна одержати різними методами: механічними, фізико-механічними, хімічними і хіміко-фізичними впливами, біомодифікацією, а також їх комбінаціями, тому доцільним є розроблення уніфікованої класифікації способів модифікації та характеристики дій чинників, що впливають на структуру лляного волокна. Для розширення асортименту виробів з використанням модифікованого лляного волокна в Херсонському національному технічному університеті розроблено фізико-хіміко-механічний спосіб модифікації лляного волокна за емульсуванням комплексними хімічними препаратами (КХП) на основі фосфату сечовини і поверхнево-активних речовин (ПАР) перед механічною модифікацією [7].

Мета дослідження. Розробленню теорії механічної та хімічної модифікації лляних волокон приділено багато уваги в роботах російських і українських науковців [4—6], проте недостатньо розглянуто теорії нових комбінованих способів. Метою даної роботи є встановлення механізму впливу хімічних композицій на основі фосфату сечовини і ПАР, що входять до складу емульсії, на зміну структури і, відповідно, фізико-механічних показників лляного волокна під час фізико-хіміко-механічного способу модифікації.

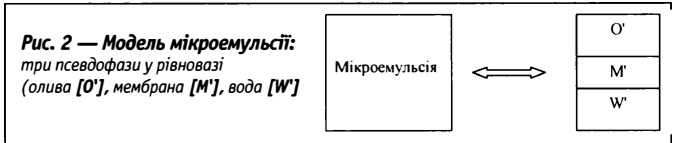
Результати. Для пояснення механізму дії комплексних хімічних препаратів на основі фосфату сечовини і ПАР на структурні зміни лляного волокна в процесі модифікації, виходимо з того, що багатокомпонентну систему, яку використовували для емульсування короткого лляного волокна під час модифікації, можна розглядати як мікроемульсію. Мікроемульсія — це багатокомпонентний багатофазний розчин, який містить компоненти, що не змішуються, (такі як оліва і вода, а також деяку кількість ПАР, неорганічних солей тощо). З деякими спрощеннями про мікроемульсії можна говорити як про системи, в яких між мікрообластями з різним складом спонтанно виникають розвинуті поверхні поділу. Термодинамічно це можливо через ультранизький поверхневий натяг між областями [8].

Мікроемульсія — це структуроване середовище, структура якого залежить від складу. У мікроемульсії, що використовувалася під час досліджень, можна виділити області (домени) таких трьох типів:

1. Водні мікрообласті (мікродомени), що утворені в основному водою, розчиненим у ній фосфатом сечовини і деякою кількістю ПАР — це псевдофаза води (W').
2. Органічні мікродомени, що утворені оливою, частково ПАР і малою кількістю води — це псевдофаза оливи (O').
- 3) Мікродомени границі (мембрани), що практично повністю утворені ПАР — це псевдофаза мембрани (M'). Таку структуровану область подано на рис. 1.



Термодинамічна стійкість мікроемульсії передбачає дуже низький міжфазний натяг (порядку 10^{-3} Н/м). Усі три псевдофази мікроемульсії перебувають у рівновазі й спрощено систему можна представити таким чином (рис. 2).



Мікроемульсії мають широкий спектр застосування. З погляду проведених досліджень — це такі аспекти, як:

- ✓ Солюбілізація різних речовин у мікроемульсіях
- ✓ Використання мікроемульсії як середовища для хімічних реакцій (вплив на швидкість реакцій, що відбуваються у системі)

Відомо, що сечовина та її похідні мають гідротропну дію — здатність підвищувати розчинність у воді малорозчинних речовин або робити розчинними майже нерозчинні речовини. Гідротропний ефект фосфату сечовини, що використовувався в мікроемульсії під час модифікації, доповнюється міцелютворенням ПАР, які здатні навіть у дуже розбавлених розчинах переводити у водний розчин порівняно великі кількості водонерозчинних речовин. Також продукти, які були включені до складу емульсії, сприяють набухання волокон і прискоренню дифузії компонентів емульсії між елементарними волокнами технічних комплексів лляного волокна.

У стінках рослинних волокон в різному співвідношенні (залежно від виду волокон і умов вирощування) містяться геміцелюлоза, пектинові речовини та лігніни.

Основним компонентом пектинових речовин є полігалактуронова кислота, у якої значна частина карбоксильних груп метильована. Пектини переважно локалізуються в первинній оболонці волокна і становлять основну масу міжклітинної речовини, яка з'єднує первинні стінки сусідніх клітин. Дві суміжні первинні стінки й міжклітинну речовину, що з'єднує їх, називають серединною пластинкою або складною серединною пластинкою.

У багатьох лубоволокнистих рослин волокна просякають лігніном, тобто дерев'ю.

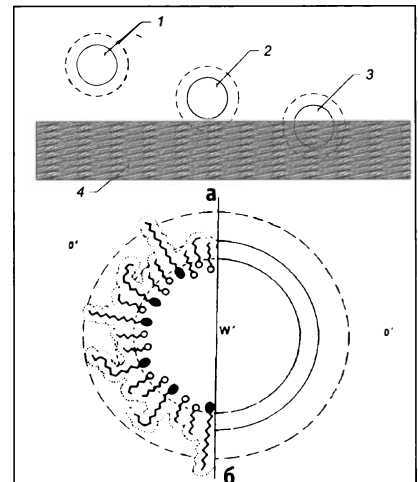
У волоках льону здеревіння спостерігається на окремих ділянках серединних пластинок. Здеревіння вторинної оболонки спостерігається іноді у волоках з окоренкової частини стебла і у разі патологічних змін у волокні. Залежно від масивності відкладена прошарків у структурі рослини можна виділити серединну пластину — речовина, що з'єднує дві суміжні щільно прилеглі рослинні клітини, та сполучне між трьома і більше клітинами — міжклітинник. Особливо сильно дерев'юють серединні пластинки, що з'єднують окремі елементарні волокна.

Розміри міжклітинників у комплексному лляному волокні досягають 5—10 мкм, що приблизно у 20 раз перевищує товщину серединної пластинки [9]. Розміри міжклітинників і наявність в них тріщин, які утворюються у процесах механічної переробки льонотрести і технічного волокна, роблять їх доступними для проникнення речовин емульсії, що впливають на відповідні інкрустуючі речовини лляного волокна, викликають порушення зв'язків міжклітинної речовини, яка містить клеючі речовини (пектини) і структуроутворюючий лігнін.

Взагалі емульсування перед фізико-механічною модифікацією підвищує метричний номер волокна й надає поліпшення штапелю, зменшує кількість волокон, довжина яких перевищує 90 мм.

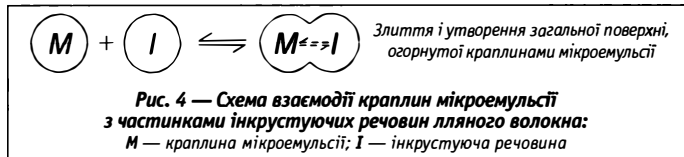
До того ж емульсування підвищує еластичність і гнучкість волокна, що зменшує їх пошкодження у разі механічних дій під час модифікації.

Процес емульсування з використанням мікроемульсії, що містять комплексні хімічні препарати на основі фосфату сечовини і ПАР, схематично можна представити так (рис.3).



Краплини мікроемulsії, які огорнуті плівкою ПАР, сорбуються на поверхні лляного волокна перед інтенсивною механічною обробкою. Під час вилежування вони дифундують у мікротріщини, що утворилися внаслідок попередніх механічних обробок в серединних пластинках і міжклітиннику, що з'єднують комплекси волокон. Далі відбувається порушення зв'язків інкрустуючих речовин (пектину, лігніну) з елементарним лляним волокном завдяки гідротропній дії — підвищенню розчинності нерозчинних у водному середовищі речовин та солюбілізуючому — утворенню міцел з ПАР, дії препаратів, що містять фосфат сечовини.

У результаті таких перетворень у структурі волокна (рис. 4), що піддається модифікації, у разі подальших інтенсивних дій робочих органів технологічного устаткування, особливо чесальних машин, відбувається видалення розпушених під дією хімічних препаратів ділянок інкрустів і елементаризація технічних комплексів волокон льону, що можна спостерігати на мікрорізах волокон, які модифіковано різними способами. Зниження вмісту лігніну і пектинових речовин внаслідок дії компонентів емulsії під час модифікації було раніше встановлено методами УФ-спектроскопії та кількісного аналізу [10].



Під час досліджень використано такі хімічні композиції:

- I композиція** — фосфат сечовини (10%), натрієва сіль додецилбензолсульфокислоти (10%); вода (70%).
- II композиція** — фосфат сечовини (20%); оксигетильований нонілфенол АФ 9-10 (10%); вода (70%).
- III композиція** — фосфат сечовини (20%), натрієва сіль додецилдіоксетилсульфокислоти (10%); вода (70%).

Встановлено, що фізико-хімічна модифікація короткого лляного волокна після емulsування II композицією сприяє більшому роз'єднанню технічних комплексів волокон внаслідок гідротропної дії хімічного компонента емulsії, порівняно з коротким волокном № 3 і емulsуванням I та III композиціями хімічних препаратів.

Після статистичної обробки первинних даних, які отримано безпосередньо після підрахунку під мікроскопом, у програмному середовищі MathCAD, визначено ступінь розволокнення за середньою кількістю елементарних волокон у пучку на поперечному мікрорізі волокна ($i_{сер.}$) та абстрактно за коефіцієнтом розволокнення (C_p). Середні значення показників, розрахованих з відхиленням від середнього 1,5—2%, подано у таблиці.

Результати мікроскопічного аналізу модифікованих лляних волокон

Спосіб обробки	Показники волокна	
	Середня кількість елементарних волокон у пучку на поперечному мікрорізі волокна ($i_{сер.}$)	Коефіцієнт розволокнення (C_p)
1. Коротке волокно №3	8	0,129
2. Модифіковане лляне волокно, що отримане без емulsування	6	0,178
3. Модифіковане лляне волокно, що отримане після емulsування I композицією	4	0,226
4. Модифіковане лляне волокно, що отримане після емulsування II композицією	3	0,287
5. Модифіковане лляне волокно, що отримане після емulsування III композицією	5	0,221
6. Хімічно модифіковане волокно	1	0,722

Аналіз даних таблиці свідчить, що чим більше числове значення коефіцієнта розволокнення, тим більше технічне лляне волокно наближається до елементарного за поперечними розмірами.

Під час вивчення характеру розщеплення модифікованого волокна спостерігається аналогічна закономірність: найбільш розщеплене волокно, яке отримане із застосуванням II композиції, коли елементарні волокна з'єднані в середньому по 3, що підтверджується розрахунками: $i_{сер.} = 3$ та $C_p = 0,287$, а для короткого лляного волокна $i_{сер.} = 7,78$ та $C_p = 0,129$.

У разі використання I і III композицій розрахункові значення становлять відповідно: $i_{сер.} = 4$ та $C_p = 0,226$; $i_{сер.} = 5$ та $C_p = 0,221$ (див. таблицю).

Для порівняння в таблиці наведено результати дослідження короткого і хімічно модифікованого лляного волокна, яке складається переважно з елементарних волокон (66,9%) за незначної кількості комплексів з двох (27,65%) і трьох (5,45%) волокон. Розрахункові значення $i_{сер.} = 1$ та $C_p = 0,722$ підтверджують, що хімічно модифіковане лляне волокно найбільш елементаризоване порівняно з рештою досліджуваних зразків, що повністю відповідає результатам попереднього візуального аналізу.

ПАР, що входить до складу використаних комплексних хімічних препаратів, підсилюють взаємодію речовин на поверхні поділу фаз волокно — емulsія, поліпшуючи змочування поверхні волокна емulsією завдяки зниженню поверхневого натягу, що дає змогу глибше дифундувати у структуру волокна розпушувальному агенту — фосфату сечовини.

Внаслідок адсорбції ПАР знижується поверхнева енергія, причому найбільший ефект спостерігається на межі поділу фаз. У разі зниження поверхневої енергії твердого тіла (у даному випадку волокна), полегшується розривання зв'язків між атомами та молекулами, що виходять на поверхню. Краплини емulsії під час контакту з поверхнею волокна легко просякають мікродфекти, що утворюються у разі механічних дій на коротке лляне волокно в процесах переробки, викликають виникнення додаткового поверхневого тиску, збільшення поверхні контакту з активною речовиною композиційних хімічних препаратів — фосфатом сечовини і розростання дефекту, тобто розривання зв'язків інкрустуючих речовин з елементарними волокнами. Поверхневий тиск у мікродфекті є пов'язаний з енергією адсорбції ПАР.

Велике значення для інтенсифікації процесу руйнування інкрустуючих речовин має здатність ПАР утворювати поверхневі плівки. Деформованість та еластичність плівок ПАР відображає їхню здатність до утворення на поверхні волокна суцільного адсорбційного шару. Вірогідність просочення емulsією мікротріщин підвищується зі збільшенням щільності адсорбційного шару, що створює сприятливі умови для взаємодії супутників целюлози лляного волокна з хімічним препаратом емulsії.

Додавання до складу емulsії композиційного хімічного препарату поліпшує видалення інкрустуючих речовин лляного волокна, що сприяє розпушуванню маси волокон і ще більшому роз'єднанню технічних волокон на дрібні волоконисті комплекси.

Під час механічної модифікації лляного волокна відбувається обробка на стрічкових, тіпальних, чесальних машинах різних марок, що сприяє подальше розщеплення, потоншення волокна, очищення його від залишків покривних тканин та вирівнювання волоконистого продукту за основними параметрами. При цьому змінюється морфологічна структура волокна, підвищується прядильна здатність і ступінь його підготовленості до подальшої спільної переробки з волокнами інших видів.

ВИСНОВКИ

1. Внаслідок проведених експериментальних і теоретичних досліджень запропоновано для підвищення ступеня розволокнення модифікованого льонного волокна провадити емulsування композиційними хімічними препаратами на основі фосфату сечовини і ПАР перед проведенням модифікації льонного волокна механічним способом на промислових лініях, що забезпечить одержання волокон більш тонкої структури з достатньо низьким значенням масодовжини та лінійної густини, яке може бути використане для одержання тонкої й трикотажної пражі.
2. Для оцінки ступеня розволокнення отриманого модифікованого волокна розроблено нові критерії (такі як середня кількість волокон у пучку на поперечному зрізі волокна та коефіцієнт розволокнення).
3. Встановлено механізм дії мікроемulsії вода+олива+фосфат сечовини+ПАР на структурні зміни і зміни хімічного складу лляного волокна у процесі фізико-хіміко-механічної модифікації. Він полягає у сорбції краплин мікроемulsії, огорнутих плівкою ПАР на поверхні волокна, яке піддається модифікації, дифундуванні в мікротріщини завдяки зниженню поверхневого натягу на поверхні поділу фаз волокно — краплини емulsії, утворення суцільного адсорбційного шару на поверхні волокна, що створює сприятливі умови для підсилення взаємодії супутників целюлози лляного волокна з комплексними хімічними препаратами емulsії, порушення зв'язків між елементарним волокном і інкрустами завдяки гідротропній та солюбілізуючій дії ПАР і фосфату сечовини, що поліпшує їх видалення під час подальшої механічної обробки.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Смирнова Т.В., Лотарева Т.В., Легезина Г.И. Обзор рынка производителей и потребителей льносортовой продукции с использованием длинного и короткого льна //Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. — 2003. — №4(273). С. 3—5.
2. Фомченкова Н.Л. Рынок льняных тканей и льноволокна //Текстильная промышленность.— 2003.— №3 — С. 85—87.
3. Живетин В.В., Гинзбург Л.Н., Ольшанская О.М. Лен и его комплексное использование. — М.: Информ-знание, 2002. — 400 с.
4. Бухтанов И.Н., Кобылянский Д.А., Левшинский Н.П. Технология хлопка.— М.: Легкая промышленность.— 1939. — 260с.
5. Валько М.І. Наукові основи технологічних процесів одержання модифікованого лляного волокна. Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук. — Херсон. — 2002. — 36 с.
6. Разин С.Н. Развитие теории и технологии механической модификации короткого лляного волокна. Автореферат дис. на соиск. уч. степ. доктора техн. наук, Кострома. 2005. — 32 с.
7. Кузьміна Т.О., Бабіч С.С., Чурсина Л.А. Спосіб отримання модифікованого лляного волокна. Патент на корисну модель №18253 від 15.11.2006 р. Бюл. №11. — 2006.
8. Микроэмulsии: структура и динамика: Пер. с англ./Под ред. С Фриберга и П. Ботереля. - М.: Мир, 1990. — 320 с.
9. Ордина Н.А. Структура лубоволокнистых растений и ее изменение в процессе переработки. — М.: Легкая индустрия, 1978. — 127.
10. Кузьміна Т.О. Дослідження впливу різних способів модифікації на структурні зміни лляного волокна // Праці Таврійської державної агротехнічної академії. — Мелітополь, 2006. — Випуск 44. — С.126—133.