

УДК 677.371.5

СУПЛИРОВАНИЕ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА ЭТИЛЕНХЛОРИДИНОМ

Д.Б. ХУДАЙБЕРДИЕВА

(Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности)

Одним из способов утяжеления (суплирования) натурального шелка является связывание серицина. Суплирование обусловливает экономию натурального шелка за счет снижения плотности суровой ткани при ее выработке, а также способствует сохранению белкового вещества, выбрасываемого в сточные воды.

Известно несколько способов и составов для утяжеления натурального шелка, позволяющих сохранять массу дорогостоящего текстильного сырья [1...5]. Сохранение массы шелка можно осуществить обработкой отваренного натурально-

го шелка, солями тяжелых металлов, эпоксидными соединениями, синтетическими дубителями и др. По амино- и иминогруппам фиброин и серицин вступают в реакцию в присутствии инициатора привитой сополимеризацию, в результате чего происходит утяжеление шелка.

Известными способами утяжеления натурального шелка [4], [5] путем связывания серицина формальдегидсодержащими препаратами (формальдегид, диметилломочевина, диметилолтиомочевина) и использования высококонцентрированных растворов уротропина и уксусной кислоты

достигается связывание серицина до 5%. Однако в результате такой обработки шелк теряет блеск, становится жестким, снижаются его гигроскопичность и светостойкость, приобретает нежелательная окраска [6]. Следует отметить, что утяжеление шелка путем связывания определенной части серицина рекомендуется проводить в основном на суровых тканях, при этом дальнейшие процессы отделки тканей авторы не рассматривают.

Нами рассматривается способ суплирования текстильных нитей натурального шелка бифункциональным соединением – этиленхлоргидрином (ЭХГ) и описываются его текстильно-технологические и сорбционные свойства.

Предлагаемый способ суплирования заключается в создании системы фиброин–серицин за счет закрепления серицина на фиброине этиленхлоргидрином в процессе отварки при сохранении белковой природы волокна и переводе его в водонерастворимое состояние.

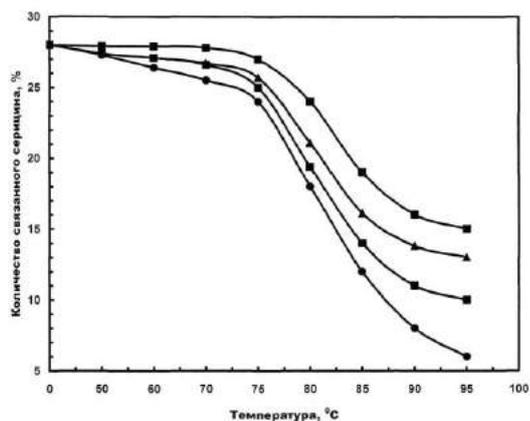


Рис. 1

Изучали влияние температуры и концентрации ЭХГ в отварочной ванне, а также продолжительность отварки на содержание в нити связанного серицина (рис. 1: 1 – шелк, отваренный по базовому режиму, 2, 3, 4 – шелк, суплированный ЭХГ при его содержании в отварочной ванне 0,5; 1,0 и 1,5 г/л; рис. 2 – 1, 1' – продолжительность (τ) суплирования 30 и 20 мин соответственно, t = 95°C; 2, 2' – τ = 30 и 20 мин, t = 85°C; 3, 3' – τ = 30 и 20 мин, t = 75°C). Знание этих зависимостей необходимо для

Состав нитей шелка-сырца варьируется в широких пределах в зависимости от породы и условий выкормки гусеницы шелкопряда, сорта коконов. Содержание серицина в зависимости от этого может изменяться от 20 до 30%. В процессе запаривания и размотки коконов из коконной оболочки удаляется 4...5% серицина, но основная часть серицина удаляется при отварке.

В работе использовался шелк-сырец, содержащий фиброина 69,5%, серицина 28,9%, жировосковых веществ, удаляемых экстракцией спиртом, 1,6%. При отварке по базовому режиму увар составляет 23,7%, количество остаточного серицина 5,2%.

Отварку шелка-сырца в виде мотка проводили по периодическому базовому способу раствором, содержащим 2 г/дм³ олеинового мыла и 1 г/дм³ кальцинированной соды, в течение 30 мин при температуре 95± 2°C. Для связывания серицина в состав добавляли разное количество ЭХГ.

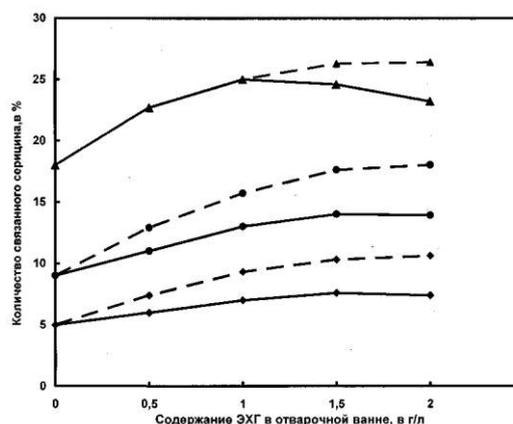


Рис. 2

выявления характера процесса растворения белка серицина, имеющего сложное строение.

Как видно из рис.1, с повышением температуры растворение серицина идет равномерно, медленно увеличиваясь, а начиная с 70°C оно интенсивно возрастает. Процесс растворения серицина по слоям шелковой нити протекает неодинаково. В начальной стадии отварки удаляются жировосковые, минеральные примеси и верхний слой серицина. Верхний слой серици-

на состоящий из аминокислот с разветвленными боковыми полярными группами, способными гидратироваться, образуя меньшее количество межмолекулярных связей, имеет менее упорядоченную аморфную структуру, чем серицин, расположенный вблизи поверхности фиброина.

Присутствие ЭХГ в отварочном растворе способствует образованию поперечных связей в макромолекулах белка, приводя к снижению его растворимости. При низкой температуре отварки удаление серицина протекает очень медленно, поэтому количество связанного серицина составляет более чем 25% (рис.1). Это можно объяснить тем, что при низкой температуре бифункциональное соединение придает серицину водонерастворимость, связывая его макромолекулы между собой, а также с молекулами фиброина. При возрастании температуры более 80°C содержание связанного серицина в нити заметно снижается. С повышением концентрации ЭХГ содержание связанного серицина увеличивается.

Содержание связанного серицина более 11% приводит к ухудшению внешнего вида шелка, повышению его жесткости и образованию осадков в варочной ванне.

Продолжительность отварки шелка при подготовке его к крашению изменяется в зависимости от сорта и состава шелка-сырца. Поэтому было важно изучить зависимость содержания остаточного серицина от продолжительности отварки. Из рис.2 видно, что содержание остаточного серицина в образцах при отварке в течение 20 мин больше, чем в образцах, отваренных в течение 30 мин, при одинаковой концентрации ЭХГ.

Для исследования физико-механических свойств были отобраны образцы, суплированные при содержании ЭХГ в отварочной ванне 0,3 г/л и температурах 75, 85 и 95°C (табл.1 – зависимость физико-механических свойств натурального шелка от температуры обработки этиленхлоргидрином).

Т а б л и ц а 1

Показатели	Исходный шелк	Шелк, обработанный ЭХГ при различной температуре		
		75°C	85°C	95°C
Привес, %	5,2*	24,8	13,5	10,5
Линейная плотность, текс	9,1	10,2	9,8	9,6
Коэффициент вариации по линейной плотности, %	4,46	4,16	3,92	3,68
Разрывная нагрузка, сН	279,4	201,6	229,2	288,6
Удлинение, %	18	22,6	20,4	19,8
Усадка, %	4,4	2,8	1,8	1,4
Смываемость привеса, после 10 стирок	-	4,0	2,1	1,8
Жесткость, усл.ед.	1,82	2,59	2,23	2,11
Стойкость к истиранию, циклы **	420,5	1510	1450,6	1520,1
Двойные изгибы, циклы **	42000	67000	40000	65000

*отваренный образец по базовому режиму – количество остаточного серицина.
 **испытания проводили при приложении нагрузки – 10% от прочности волокна.

Такие показатели, как усталостная, разрывная прочность и деформационные характеристики нитей в значительной степени зависят от вида их обработки, вызывающего изменения структуры натурального шелка. Большее снижение разрывной нагрузки суплированного шелка наблюдается у образцов с высоким содержанием связанного серицина. По-видимому, это объясняется разницей надмолекулярной

структуры "сшитых" белковых полимеров. По нашему мнению, повышение удлинения суплированных образцов свидетельствует об увеличении эластичности нитей в результате образования поперечных связей между молекулами белка.

Проведены сорбционные исследования образцов волокна натурального шелка, отличающиеся различным содержанием остаточного серицина. Сорбционные измерения

проводили в вакуумных весах Мак-Бена с относительной влажностью 0...100%. Результаты измерений свидетельствуют о тенденции к увеличению сорбционной способности с уменьшением содержания серицина при разной относительной влажности (P/P_0). Сорбционная способность полимеров определяется соотношением его полярности и полярности низкомолекулярной жидкости. Полярные полимеры хорошо сорбируют полярные жидкости. При благоприятном соотношении полярности полимера и жидкости сорбционная способность определяется гибкостью цепей полимера и плотностью их упаковки. Сорбционные свойства суплированного шелка с разным содержанием связанного серицина не имеют существенного отличия от свойств отваренного по базовому режиму шелка (рис. 3: 1 – шелк-сырец; 2 – шелк, отваренный по базовому режиму; 3, 4, 5 – суплированный шелк, содержащий 10,5; 13,5 и 24,8% связанного серицина).

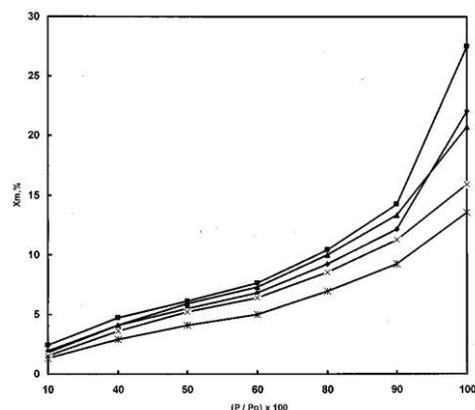


Рис. 3

Однако уплотнение структурных элементов различно вследствие образования новых внутри- и межмолекулярных связей, несколько снижается суммарный объем пор W_0 , средний радиус R_{cp} и удельная поверхность $S_{уд}$ (табл. 2 – пористость натурального шелка с разным содержанием серицина)

Таблица 2

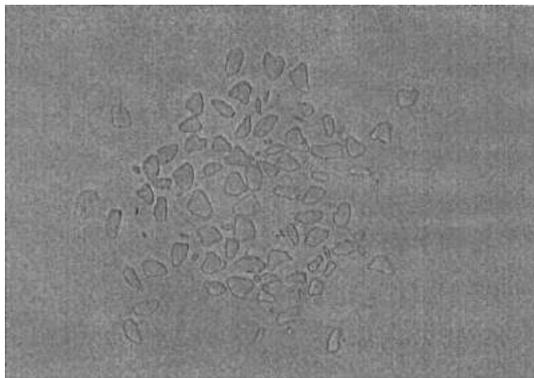
Показатели	Шелк-сырец	Отваренный образец	Суплированные образцы		
			24,8	13,5	10,5
Содержание серицина, %	28,9	5,2	24,8	13,5	10,5
$S_{уд}$, м ² /г	123,727	141,563	138,207	131,310	127,243
W_0 , см ² /г	0,220	0,275	0,207	0,159	0,135
R_{cp} , Å	35,50	38,80	30,0	28,10	25,0

Сшивка серицина при суплировании натурального шелка не оказывает существенного влияния на его гибкость. По результатам физико-механических, сорбционных испытаний и органолептическим характеристикам установлено, что суплированный шелк, содержащий до 11% связанного серицина, сохраняет свои положительные свойства. Микроскопическое исследование суплированных образцов в продольном и поперечном направлениях показывает, что суплирование натурального шелка ЭХГ придает ему объемность, связанный серицин округляет поперечное сечение шелка.

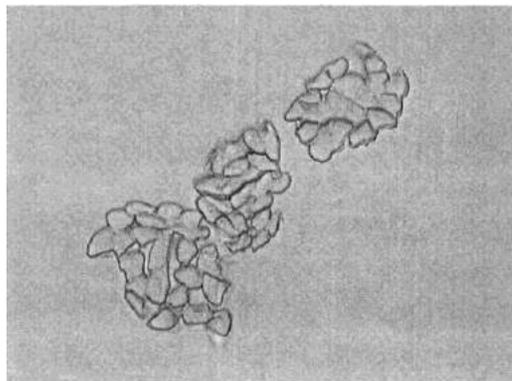
На рис. 4 представлены микрофотографии натурального шелка в продольном и поперечном направлениях: а – шелк, отваренный по базовому режиму; б – шелк-

сырец; в – суплированный шелк, содержащий 10,5% связанного серицина.

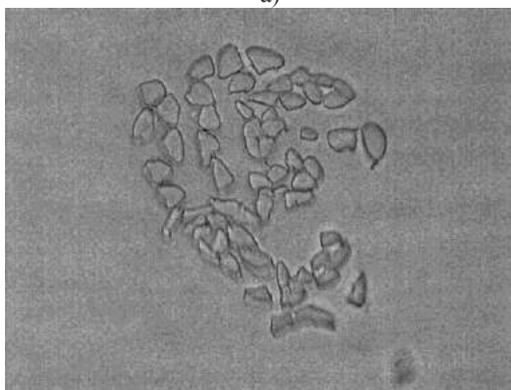
По результатам экспериментов предложен режим процесса суплирования и отварки натурального шелка, обеспечивающий его наилучшие текстильно-технологические показатели. В производственных условиях проведены испытания совместного процесса суплирования и отварки утка ткани "Адрас" D0 6303 и проанализированы их технологические показатели, такие как обрывность при перемотке и связанность. Суплированный крученный шелк во время перемотки имел обрывность 12...14 обр/кг, связанность 46...48 число ходов каретки, а шелк после отварки соответственно 10...12 обр/кг, 51...53 число ходов каретки.



а)



б)



в)

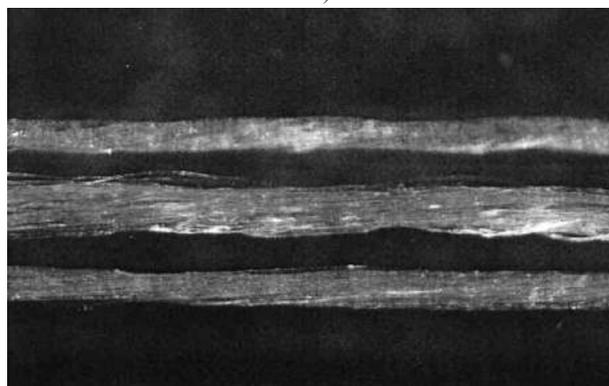


Рис. 4

ВЫВОДЫ

1. Исследовано суплирование натурального шелка этиленхлоргидрином в процессе его отварки. Изучено влияние основных параметров отварки и концентрации ЭХГ на содержание связанного серицина.

2. Проанализированы разрывная прочность, усталостные и деформационные характеристики шелковой нити с различным содержанием связанного серицина. По результатам физико-механических, сорбционных испытаний и по органолептическим характеристикам установлено, что суплированный шелк, содержащий до 11% связанного серицина, сохраняет свои положительные свойства.

3. Управляя основными параметрами отварки шелка-сырца и концентрацией ЭХГ, можно получить суплированный шелк с разным содержанием серицина, предназначенный для выработки широкого ассортимента тканей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Chen Buoqichg, Xing Tieling, Chou Xiang* Модификация шелка прививкой N N'-метилден-бис-акриламидам в присутствии воздуха. // *J.Ponghue Oniv.* – 2001, 18, №3, С.75...79.

2. *Буадзе Е.П., Лекишвили Г., Хурцилова И.А., Заиков Г.Е.* Возможность модификации натурального шелка бентонитами "аслангель" // *Текстильная химия.* – 2004, № 1.

3. А.с 1550006 СССР / *Аршинова Н.З., Васильева Р.В.* Состав для одностадийной отварки натуральной шелковой ткани.

4. *Пичхадзе Ш.В., Сошин С.М., Рижинашвили Л.Ш.* Суплирование тканей из натурального шелка // *Шелк.* – 1994, №5.

5. *Ахмедова Х.Р., Асланов Х.А., Юнусов Л.Ю., Усманов Х.У.* О взаимодействии белков натурального шелка с бифункциональными соединениями // *Узбекский химический журнал.* – 1979, №3.

6. *Пичхадзе Ш.В., Сошин С.М.* Суплирование и утяжеление тканей из натурального шелка. – М.: Легпромбытиздат, 1990.

7. Патент № IAP 03396 / *Худайбердиева Д.Б., Дилов Ш., Абдукаримова М.З., Азизова С.* Способ утяжеления текстильных материалов из натурального шелка.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна волокнистых материалов и бумаги. Поступила 02.02.09.