

УДК 677. 11. 014. 022. 35

МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ДРОБЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ВОЛОКОН И ОБРЫВНОСТИ В МОКРОМ ПРЯДЕНИИ ЛЬНА

Е.А. ПЕСТОВСКАЯ, А.Н. ИВАНОВ

**(Костромской государственный технологический университет,
Научно-внедренческий центр "Блеск" (г. Кострома))**

К настоящему времени в мокром прядении льна не удалось установить функциональную зависимость обрывности от химического строения льняных волокон и параметров работы вытяжного прибора. Расчетно-эмпирический метод, развитый в работах А.Н. Соловьева и примененный к льняной пряже В.Г. Комаровым, позволяет удовлетворительно связать функциональной зависимостью свойства волокна только с разрывной нагрузкой пряжи [1]. Теоретический подход к решению данного вопроса возможен, на наш взгляд, только при рассмотрении процесса вытягивания технических комплексов льняных волокон мокрой ровницы в вытяжном приборе на

основе молекулярно-кинетических представлений о долговечности полимерных материалов при растяжении (времени до разрыва). При этом следует рассматривать данный процесс вытягивания технических комплексов по аналогии с течением вязкой жидкости.

Поскольку разрывное удлинение элементарных волокон очень незначительное [2], то процесс утонения технических волокон в прядении происходит, главным образом, в результате продольного перемещения комплексов волокон и отдельных элементарных волокон относительно друг друга по срединным пластинкам, где находятся нецеллюлозные полимерные компо-

ненты в вязкотекучем состоянии. Величина необратимой деформации технических волокон под действием растягивающей нагрузки (длина скольжения) определяется выражением [3]:

$$\varepsilon = \tau_R \dot{\varepsilon}, \quad (1)$$

где ε – деформация растяжения; $\dot{\varepsilon}$ – скорость деформации; τ_R – долговечность комплексов волокон под действием нагрузки (время до разрыва).

При одинаковой скорости деформации величина удлинения технических волокон связана с обрывностью в вытяжном приборе прядильной машины, которая определяется долговечностью перемещающихся комплексов волокон (временем до разрыва) и продолжительностью процесса деформации. Чем больше долговечность комплексов при вытягивании и меньше продолжительность процесса вытягивания, тем меньше вероятность возникновения обрыва мычки в вытяжном приборе прядильной машины, и наоборот. Таким образом, можно предположить, что в вытяжном приборе в процессе прядения льняных волокон обрывность определяется отношением времени вытягивания ровницы в вытяжном приборе к долговечности технических комплексов волокон:

$$n_{\text{обр}} = t_{\text{выт}} / \tau_R, \quad (2)$$

где $n_{\text{обр}}$ – число обрывов на 100 веретен в час.

Время вытягивания $t_{\text{выт}}$ линейного продукта в однозонном вытяжном приборе можно оценить, используя модель процесса вытягивания, полученную на основании материального баланса потоков входящего в прибор и выходящего из него вязкотекучего материала: v_1 , v_2 – скорости питающих и вытяжных цилиндров, м/с; T_1 , T_2 – линейная плотность ровницы и пряжи, текс; G_1 , G_2 – объемные скорости потоков ровницы и пряжи, м³/с.

$$G = \frac{Tv}{1000\rho}, \quad (3)$$

где ρ – объемная плотность волокна, г/см³.
Из условий материального баланса:

$$G_1 = G_2 = G.$$

Вытяжка

$$E = \frac{v_2}{v_1} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Для упрощения задачи принимаем линейный характер утонения продукта в процессе вытягивания. Тогда объем вязкотекучего материала в зоне вытяжного прибора определяется выражением:

$$V = \left(\frac{S_1 + S_2}{2} \right) L_{\text{разв}}, \quad (4)$$

где S_1 и S_2 – площади поперечного сечения продукта на входе и выходе из вытяжного прибора; $L_{\text{разв}}$ – длина разводки цилиндров.

Поскольку

$$S = \frac{T}{\rho \cdot 1000},$$

тогда

$$V = \frac{T_1 + T_2}{2\rho \cdot 1000} L_{\text{разв}}. \quad (5)$$

Время пребывания продукта в зоне вытяжного прибора равно отношению объема продукта в этой зоне к объемной скорости G :

$$t_{\text{разв}} = \frac{T_1 + T_2}{2T_1 v_1} L_{\text{разв}} = \frac{T_1 + T_2}{2T_2 v_2} L_{\text{разв}}. \quad (6)$$

Вытягивание ровницы в вытяжном приборе происходит эффективно не на всей длине разводки цилиндров, а в так называемой "зоне активной вытяжки" (рис. 1 – кривая утонения ровницы в однозонном вытяжном приборе).

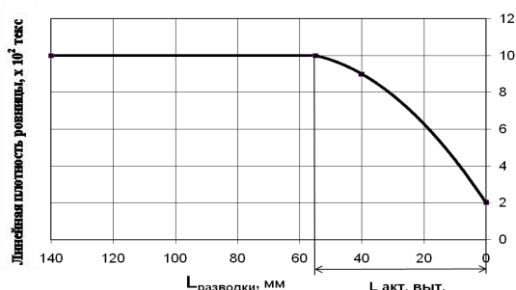


Рис. 1

Здесь $L_{\text{акт. выт}}$ – длина активной зоны вытягивания, мм; $L_{\text{разводки}}$ – длина разводки цилиндров, мм.

Тогда время вытягивания ровницы в активной зоне равно:

$$t_{\text{акт. выт}} = \frac{T_1 + T_2}{2T_1 v_1} L_{\text{акт. выт}} = \frac{T_1 + T_2}{2T_2 v_2} L_{\text{акт. выт}}. \quad (7)$$

При постоянной величине разводки цилиндров выразим относительное время вытягивания ровницы в активной зоне к общему времени пребывания ровницы в вытяжном приборе:

$$t'_{\text{акт. выт}} = \frac{t_{\text{акт. выт}}}{t_{\text{разв}}} = \frac{L_{\text{акт. выт}}}{L_{\text{разв}}}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в уравнение (2) получаем: обрывность (количество обрывов на 100 вер/ч) равна:

$$n_{\text{обр}} = K (L_{\text{акт. выт}} / L_{\text{разводки}}) \tau_R^{-1}, \quad (9)$$

где K – коэффициент пропорциональности.

Далее с позиций молекулярно-кинетической теории разрушения полимерных материалов при растяжении рассмотрим факторы, от которых зависит долговечность технических комплексов льняных волокон при вытягивании ровницы в мокром виде. Полагают, что в разрыве комплекса волокон участвуют как межволоконные связи, так и сами элементарные волокна. Об этом свидетельствуют данные работы [4], в которой исследованы изменения, происходящие в техническом и элементарном волокне в процессе пряде-

ния. Средняя длина элементарных волокон у исследованных образцов колебалась от 15,4 до 26,2 мм в чесаном волокне и резко сократилась в пряже. Вследствие этого долговечность комплексов под действием растягивающей нагрузки должна зависеть от:

1) долговечности полимерного материала, из которого построена стенка элементарного волокна;

2) прочности связей между элементарными волокнами в комплексе;

3) анатомических факторов (формы элементарных волокон, характера распределения элементарных волокон вдоль комплекса).

Для однородных волокон одного селекционного сорта анатомическими факторами можно пренебречь. Поэтому различие в долговечности комплексов таких волокон должно определяться двумя последними факторами.

В настоящее время принята следующая модель строения клеточных стенок элементарных волокон льна и межклеточного вещества в технических комплексах [5]. Вещество клеточных стенок является композицией из четырех биополимеров: целлюлозы, нецеллюлозных полисахаридов – гемицеллюлоз и пектинов, а также лигнина и белков. Согласно предложенной модели вещество клеточной стенки является армированной полимерной композицией, состоящей из фибриллярной целлюлозной арматуры и аморфной матрицы из нецеллюлозных компонентов.

Аморфная матрица наиболее массивной вторичной клеточной стенки состоит, главным образом, из гемицеллюлоз и лигнина и имеет сетчатое строение. Пространственная структура матрицы представляет собой суперпозицию двух сеток: сетки, образуемой водородными связями и силами физического воздействия (Н-сетка), и сетки, образуемой валентными связями между лигнином и нецеллюлозными углеводами (лигноуглеводная, ЛУ-сетка). Связь матрицы с элементарными фибриллами осуществляется путем образования переходного слоя, состоящего из сегментов молекул целлюлозы и гемицеллюлоз.

Взаимодействие между их молекулами осуществляется водородными связями. Гемиллюлозы стабилизируют фибриллярную структуру клеточной стенки волокон и повышают ее подвижность (гибкость). Лигноуглеводная сетка лигнина является редкосшитой, она повышает эластичные свойства матрицы (гибкость, упругость). Деструкция лигноуглеводной сетки приводит к возникновению пластичности: увеличиваются остаточные деформации при растяжении, снижается условный предел прочности. Первичная стенка по структуре аморфной матрицы отличается от вторичной стенки. В первичной стенке в аморфной матрице содержится повышенное количество пектинов и белков. Лигнин пронизывает аморфную матрицу первичной стенки, образуя валентные связи с гемиллюлозами, пектинами и белками. В первичной стенке лигнин представляет собой частосшитую сетку, поэтому придает волокну жесткость. Межклеточное вещество можно рассматривать как матрицу первичной стенки без целлюлозной арматуры. Первичные клеточные стенки элементарных волокон и межклеточное вещество образуют срединные пластинки, которые определяют силу межволоконных связей и влияют на прядильные свойства волокон. В срединных пластинках поперечные химические связи образуются за счет пектиновых веществ, белков и лигнина. Поэтому при оценке силы межволоконных связей необходимо учитывать степень деструкции этих компонентов.

В настоящее время долговечность полимеров при растяжении рассмотрена с молекулярно-кинетических позиций [3]. Разрушение полимеров представляют как процесс, происходящий во времени, в котором проявляются релаксационные свойства полимерного вещества. Разрыв происходит не одновременно по всей поверхности разрушения, а постепенно. Начинается разрыв с самого опасного очага разрушения, на котором перенапряжение достигает значения, сравнимого с теоретической прочностью, затем идет разрушение в новых дефектных местах. В элементарных актах разрыва в общем случае участвуют и химические свя-

зи цепей макромолекул, и межмолекулярные силы. Процесс разрушения происходит вследствие флуктуации энергии связей в результате теплового движения. Приложенное напряжение только способствует этому процессу, снижая потенциальный барьер разрыва связей. Увеличение деформирующих нагрузок должно приводить к уменьшению времени существования связей, участвующих в распределении нагрузки по объему образца в соответствии с зависимостью (уравнение Журкова):

$$\tau_R = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma_R}{KT}}, \quad (10)$$

где τ_R – долговечность материала; τ_0 – время разрыва связей в элементарном акте разрыва, близко к периоду собственных колебаний атомов (10^{-13} с для большинства волокон); U_0 – энергия связей в элементарном акте разрыва; σ_R – разрушающее напряжение; γ – коэффициент концентрации напряжения на дефектах; K – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Процесс вытягивания льняных волокон в прядении осуществляется в мокром виде, когда полимерные компоненты клеточных стенок волокон находятся в высокоэластическом состоянии или в переходной области между стеклообразным и высокоэластическим состоянием. В этом случае в полимерном веществе клеточных стенок суммарная энергия поперечных связей между макромолекулами в аморфных областях становится меньше энергии химических связей в цепи макромолекул. Следовательно, долговечность элементарных волокон под действием растягивающей нагрузки в процессе прядения определяется в большей степени энергией поперечных связей. Поперечные связи между макромолекулами внутри клеточной стенки представляют собой, главным образом, водородные связи и валентные связи, образованные между гемиллюлозами и лигнином (лигнин-гемиллюлозный комплекс – ЛУК). Таким образом, должна наблюдаться зависимость долговечности элементарных волокон, а следовательно, и обрывно-

сти при вытягивании технических комплексов волокон в процессе мокрого прядения льна от энергии водородных связей и валентных связей лигнин-гемицеллюлозного комплекса в клеточных стенках:

$$\tau_R = Ve^{\frac{(U+E_{\text{лук}})}{KT}}, \quad (11)$$

где U – суммарная энергия водородных связей в волокне (кДж/моль); $E_{\text{лук}}$ – энергия поперечных химических связей лигноуглеводного комплекса (кДж/моль); K – константа Больцмана; T – абсолютная температура; V – постоянная, связанная функциональной зависимостью со структурной неровнотой ровницы и ее круткой.

Долговечность комплексов волокон при вытягивании зависит также от касательных напряжений, возникающих при сопротивлении движению комплексов в срединных пластинках, которое определяется концентрацией поперечных химических связей, образованных лигнином и пектиновыми веществами:

$$\tau_R = Ve^{\frac{(U+E_{\text{лук}})-\gamma\sigma_T}{KT}}, \quad (12)$$

где σ_T – сопротивление вытягиванию (зависит от содержания лигнина и пектинов в срединных пластинках), $\sigma_T = f[C]_{\text{лигнин}} [C]_{\text{пектин}}$; γ – коэффициент концентрации напряжения (зависит от содержания гемицеллюлоз в волокне), $\gamma = k[C]_{\text{геми}}$, которые повышают подвижность фибриллярной структуры целлюлозы клеточных стенок и снижают скорость нарастания напряжения в очаге разрушения. Уменьшение содержания гемицеллюлоз в клеточных стенках технических комплексов волокон приводит к

уменьшению их долговечности при вытягивании и возрастанию обрывности.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрен процесс вытягивания технических комплексов льняных волокон мокрой ровницы в вытяжном приборе и обрывность в прядении на основе молекулярно-кинетических представлений о долговечности полимерных материалов при растяжении (времени до разрыва).

2. Установлена функциональная зависимость долговечности технических комплексов волокон при вытягивании и обрывности в мокром прядении льна от их химического строения. Достоверность уравнений (2) и (12) подтверждена авторами экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Комаров В.Г.* Проектирование свойств льняной пряжи. – М.: Легкая индустрия, 1967. С. 102.
2. Успехи химии целлюлозы и крахмала / Под ред Дж. Хонимена – М.: Иностр. лит-ра, 1962.
3. *Регель В.В., Слуцкер А.И., Томашевский Э.И.* Кинетическая природа прочности твердых тел.– М.: Наука, 1974.
4. *Дмитриева А.И.* Изменение технического и элементарного волокна льна в процессе прядения в связи с их влиянием на структурный состав и свойства пряжи // Научн.-исследоват. тр. ЦНИИЛВ. – М.: Гизлегпищепром, 1953. – Т.VII.– С.57...82.
5. *Иванов А.Н., Гурусова А.А.* Оценка качества льняных волокон на ранних этапах селекции физико-химическими методами (Методические указания).– М.: ВАСХНИЛ, 1988.

Рекомендована кафедрой прядения натуральных и химических волокон КГТУ. Поступила 02.06.08.