

УДК 532.783

А. К. Изгородин

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЗОНЫ ВОЛОКОН
ХЛОПЧАТНИКА И ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ЕЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ**

**STRUCTURAL PECULIARITIES OF THE SURFACE ZONE OF COTTON
FIBERS AND IMAGING OF ITS ENERGY STATE**

Ивановская государственная текстильная академия,
кафедра физики и нанотехнологий
153000 Иваново, пр. Ф. Энгельса, д. 21. E-mail: izgorodin@igta.ru

Приведены данные об особенностях структуры хлопка разной зрелости на молекулярном уровне, а также результаты визуализации в ЖК энергетического состояния поверхностной зоны волокон.

The data are presented on the molecular-level estimation of structural peculiarities of the cotton with various degrees of maturity and the results are reported of imaging the energy state of the surface zone in a liquid crystal medium.

Ключевые слова: *жидкие кристаллы, структурные особенности хлопка, визуализация, энергетическое состояние, степень зрелости волокон*

Key words: *liquid crystal, structural peculiarities of the cotton, visualization, energy state, degrees of maturity fibers*

Поверхностная зона хлопка-волокна толщиной около 1 мкм (кутикула) существенно влияет или полностью определяет некоторые его характеристики технологичности [1 – 6]. Все основные механизмы электризации волокон и волокнистых полуфабрикатов определяются удельным поверхностным электрическим сопротивлением, а также фрикционными свойствами волокон [4, 5] и, как следствие, являются критериями реализуемости различных технологических процессов [5]. Формирование холста, ленты, ровницы, пряжи, а также беление, крашение и модифицирование волокнистых материалов регламентируется физико-химическими параметрами поверхностной зоны волокон.

Исследование рассматриваемой зоны волокон затруднительно по нескольким причинам: волокна являются диэлектриками, их функциональные группы уже при комнатной температуре активно участвуют в термофлуктуационных процессах. По этой причине использование различных видов спектроскопий и электронной микроскопии сопровождается электризацией волокон и необратимыми изменениями их структуры.

На кафедре физики и нанотехнологий были опробованы различные способы исследования структуры поверхностной зоны волокон: инфракрасной (ИК) спектроскопии методами твердых иммерсионных сред (МТИС) и нарушенного полного внутрен-

него отражения (НПВО), определение показателя двулучепреломления поляризованных лучей интерференционным и иммерсионным методами, а с 1998 года – визуализация поля напряжений около поверхности волокон [1] с использованием термотропной нематической мезофазы [7, 8], позволившей получить информацию об энергетическом состоянии поверхностной зоны.

В данной работе представлены исследования российских зрелых и незрелых волокон в исходном состоянии, а также после обработки в магнитном поле. Методики проведения исследований, а также интерпретации полученных результатов изложены в работах [2, 3, 7, 8, 9 – 12].

Результаты исследований приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1, 2. На рис. 1, 2 изображены инфракрасные (ИК) спектры, полученные как методом нарушенного полного внутреннего отражения, так и твердых иммерсионных сред. Метод НПВО позволяет выявить особенности структуры волокон молекулярного уровня в их поверхностной зоне, так как при реализации данного метода ИК-лучи входят в волокно всего на десятки ангстрем. При использовании МТИС ИК-лучи проходят через все фрагменты волокон, расположенные в иммерсионной среде. Получаемый в этом случае ИК-спектр характеризует структуру волокон на молекулярном уровне во внутренних их объемах. При использовании МТИС вклад в поглощение ИК-лучей поверхностными зонами волокон исчезающе мал, так как эти зоны составляют около одного процента от всего объема волокон.

В данной работе характеристиками ИК-спектров (табл. 1) взяты обычно используемая оптическая плотность D , характеризующая упорядоченность расположения функциональных групп или наноразмерных структурных образований, а также относительная полуширина полос δ равная: $\delta = \Delta/I$, где Δ – полуширина полосы, а I – пиковая ее интенсивность. Поскольку Δ характеризует неэквивалентность ближайшего окружения рассматриваемых структурных образований, а I – их упорядоченность, то отношение Δ/I позволяет комплексно оценить как упорядоченность, так и неэквивалентность ближайшего окружения структурных образований, выявляемых методами ИК-спектроскопии. Величина δ оказалась весьма чувствительной к изменениям структуры волокон. Как видно из табл. 1, спектрам НПВО незрелых волокон в сравнении со зрелыми на частотах $(3650 - 3000) \text{ см}^{-1}$ характерны пониженные в пять раз значения D и повышенные почти в четыре раза величины δ . Из этих данных следует, что наиболее многочисленные в целлюлозе группы ОН в поверхностной зоне незрелых волокон менее упорядочены при повышенном числе неэквивалентных состояний этих групп. Аналогичное соотношение значений D и δ в спектрах зрелых и незрелых волокон наблюдается для метиленовых групп $(3000 - 2800 \text{ см}^{-1})$, групп, входящих в упорядоченные наноструктурные образования целлюлозы $(1500 - 1200 \text{ см}^{-1})$ и неупорядоченные структурные образования $(1160 - 900 \text{ см}^{-1})$. Представленные выше данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о существенно более низкой упорядоченности молекулярного уровня в поверхностной зоне незрелых волокон. Во внутренних объемах волокон наблюдается обратная картина: более совершенной оказалась целлюлоза у незрелых волокон в сравнении со зрелыми (табл. 1, МТИС). У незрелых волокон оптическая плотность полос, обусловленная гидроксильными и метиленовыми группами, расположенными преимущественно в кристаллитных образованиях, а также взаимосвязанными колебаниями групп в этих образованиях (частоты $3650 - 3000 \text{ см}^{-1}$, $3000 - 2800 \text{ см}^{-1}$, $1500 - 1230 \text{ см}^{-1}$) в 1,5 – 2,5 раза выше в сравнении со зрелыми волокнами. Упорядоченность структурных элементов, расположенных в аморфных зонах (частоты $1160 - 900 \text{ см}^{-1}$), примерно в такой же пропорции также выше у незрелых волокон.

Учитывая, что характеристики надмолекулярных образований по данным рентгеноструктурного анализа отличаются несущественно у волокон разной зрелости, можно сделать вывод о важной роли характеристик структуры молекулярного уровня для понимания особенностей рассматриваемых волокон.

Таблица 1

Изменение параметров ИК-спектров хлопка после обработки волокон в магнитном поле

Длительность роста, состояние	Положение полос и отдельных пиков γ , см^{-1} и их характеристики											
	3650–3000		3000–2800									
	Оптическая плотность D	Относительная полуширина δ , $\text{см}^{-1}/\%$	D	δ , $\text{см}^{-1}/\%$	D	δ , $\text{см}^{-1}/\%$	D	δ , $\text{см}^{-1}/\%$	D	δ , $\text{см}^{-1}/\%$	D	δ , $\text{см}^{-1}/\%$
Метод НПВО												
60 дней, исходное	0,11	14,5	0,018	15,2	0,096	13,5	0,1	1,63	0,34	3,8	0,02	11
60 дней, после магнитного поля, 400 КА/м	0,045	25	0,01	20	0,05	19,5	0,05	3,5	0,18	2,2	0,01	12
7 дней, исходное	0,02	57	0,005	58	0,02	32	0,03	5,1	0,12	3	0,006	24
7 дней, после магнитного поля, 400 КА/м	0,05	17,5	0,04	37	0,035	14	0,065	2,5	0,25	1,2	0,013	14
МТИС												
60 дней, исходное	0,45	16,8	0,16	7,5	0,1	9,8	0,11	2,1	0,46	7,7	0,03	11,5
7 дней, исходное	1,05	11,5	0,24	6,7	0,245	6,7	0,16	1,2	1,14	6,6	0,06	7,6

Таблица 2

Изменение физико-механических свойств волокон после обработки их в магнитном поле

Длительность роста, состояние	Характеристики свойств			
	Модуль деформирования, ГПа	Относительная прочность, СН/тех	Удельное поверхностное электро-сопротивление	Коэффициент тангенциального сдвига
60 дней, исходное	2,40	24,7	2,65	0,19
7 дней исходное	1,75	20,0	8,7	0,13
60 дней, после магнитного поля 400 КА/м	2,75	26,8	0,6	0,22
7 дней, после магнитного поля, 400 КА/м	2,25	24,1	0,59	0,19

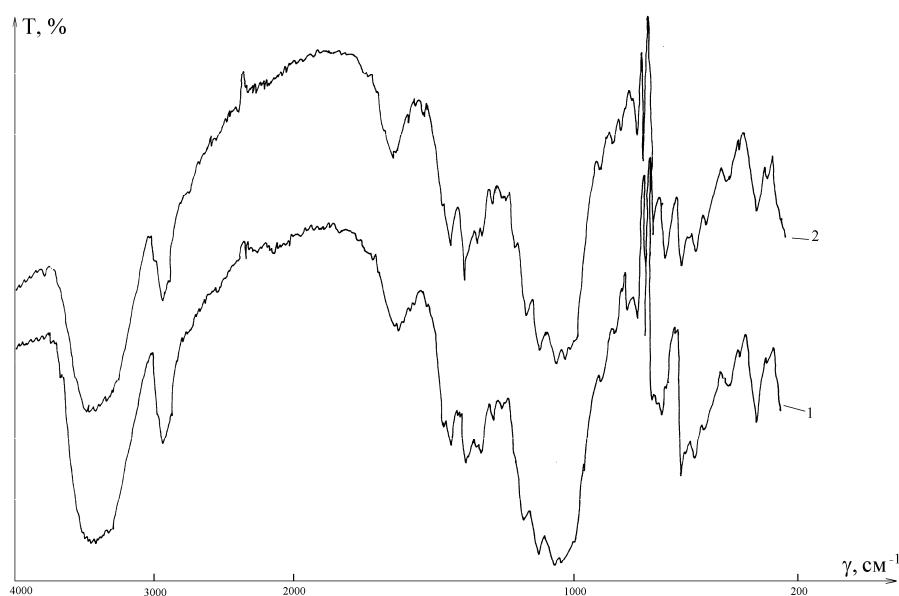


Рис. 1. ИК-спектры хлопка Ю2, полученные методом МТИС:
1 – зрелые волокна; 2 – незрелые волокна

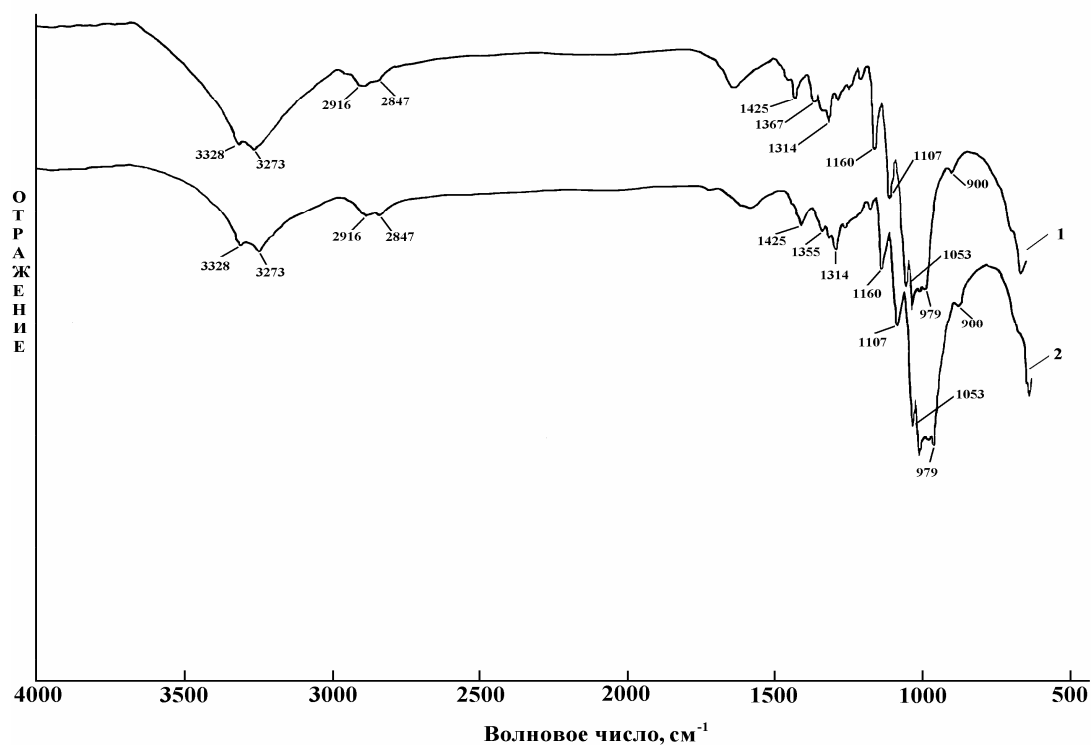


Рис. 2. ИК-спектры хлопка Ю2, полученные методом НПВО:
1 – исходные волокна; 2 – волокна после обработки в магнитном поле

В соответствии с результатами ИК-спектроскопии целлюлоза внутри незрелых волокон более упорядочена, а по данным исследования микроструктуры дефектность этих волокон меньше. Следовательно, относительная прочность и модуль упругости у незрелых волокон должны быть повышенными. В действительности, по нашим данным, модуль упругости и относительная прочность (табл. 2) у незрелых волокон меньше в сравнении со зрелыми в 1,35 и 1,16 раз, соответственно. Объяснить такое несоответствие можно вкладом поверхностной зоны, доля которой в общем объеме у волокон пониженной зрелости существенно больше. В поверхностной же зоне, как показано выше, совершенство целлюлозы существенно выше у зрелых волокон в сравнении с незрелыми.

Объяснить наблюдаемые отличия зрелых и незрелых волокон только упорядоченностью целлюлозы на молекулярном уровне нельзя: пониженная упорядоченность целлюлозы в поверхностной зоне у незрелых волокон должна обусловить повышенные подвижность и концентрацию носителей электрических зарядов способных перемещаться в электрическом поле и, следовательно, пониженные значения удельного поверхностного электросопротивления ρ_s , а также повышенные значения коэффициента тангенциального сдвига КТС при движении контактирующих волокон. В действительности значение ρ_s у незрелых волокон больше в сравнении со зрелыми, а КТС – меньше (табл. 2).

Объяснить отмеченные противоречия можно наличием в поверхностной зоне нецеллюлозных образований, включая неорганические, фазовый состав которых, структурное состояние и количественная доля неизвестны. Повышенными проводимо-

стью этих образований и дисперсностью, а также другими существенно отличающимися, в сравнении с целлюлозой, свойствами можно объяснить наблюдаемые значения ρ_s и КТС у зрелых и незрелых волокон.

Кроме структурных особенностей и природы различных фазовых составляющих, находящихся в поверхностной зоне волокон, технологически значимые их характеристики определяются также энергетическим состоянием этой зоны [1]. Энергетическое состояние зоны около поверхности волокон, во всяком случае, на расстоянии большем радиуса действия поляризационных и дисперсионных сил, определяется остаточными напряжениями, возникающими при высыхании волокон. Ранее предполагали, что именно эти напряжения в значительной мере и определяют особенности поверхностно-зависимых свойств. На рис. 3 изображены волокна до удаления их с куста и коробочки (*a* и *б*) и после их высыхания (*a'* и *б'*).

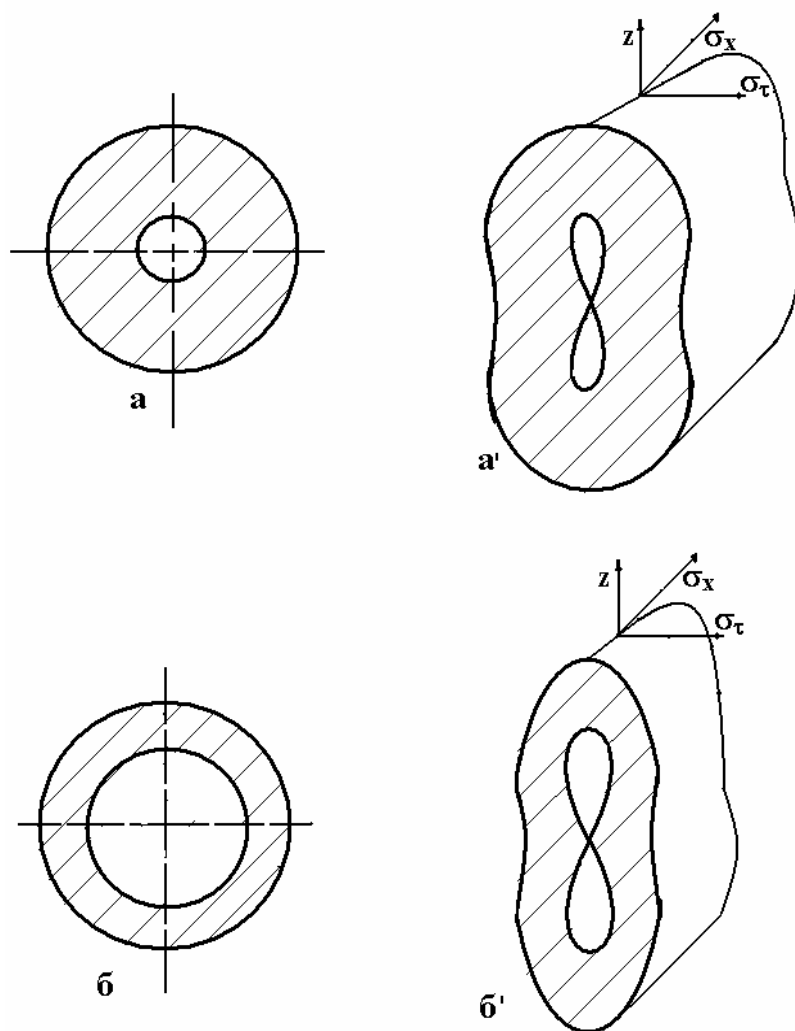


Рис. 3. Схема исходных (*a* и *б*) зрелых и незрелых волокон и после высыхания их (*a'* и *б'*)

~~~~~

Является очевидными, что переход из состояний  $a$  и  $b$  в  $a'$  и  $b'$  сопровождается необратимым деформированием материала волокон и возникновением остаточных напряжений  $\sigma_x$  и  $\sigma_t$  (рис. 3). Значение  $\sigma_x$  и  $\sigma_t$  можно найти теоретически и экспериментально, используя кривые деформирования одиночных волокон. Из анализа нескольких сотен кривых растяжения волокон было установлено, что напряжения, обуславливающие существенные необратимые сдвиги у зрелых волокон превышают таковые у незрелых в  $1,5 \div 5$  раз. Среднее значение отношения этих напряжений составляет примерно 2,5. Таким образом, остаточные напряжения в поверхностных зонах зрелых волокон могут превышать остаточные напряжения в этих зонах у незрелых волокон в 2,5 раза. Учитывая неоднородность микроструктуры волокон и изменение закручивания их (извитости) на расстояниях около (0,15 – 0,25) мм с «правого винта», на «левый» и наоборот, следует ожидать неоднородности поля напряжений как по величине остаточных напряжений, так и по направлению их.

В этих условиях идеальным и единственным пока реализованным [2, 8] способом изучить особенности поля механических напряжений около поверхности волокон – это использование визуализации полей с помощью жидких кристаллов (ЖК). Указанному способу характерны высокая разрешающая способность, определяемая размерами молекул ЖК, а также исчезающе маленькое воздействие их на исследуемый объект. Так, энергия ориентационных изменений молекул нематика, отнесенная к энергии деформирования данного нематика равна [13]:

$$(L/\Delta)^2,$$

где:  $L$  – длина молекул нематика;  $\Delta$  – толщина слоя нематика с измененной ориентацией молекул.

Для используемого нами МББА при исследовании волокон:  $L = 2$  нм [8],  $\Delta = 10^4 \div 10^5$  нм и отношение  $(L/\Delta)^2$  составляет  $4 \cdot 10^{-10}$ . Образно говоря, ориентировать молекулы ЖК примерно в миллиард раз легче, чем деформировать их. Значение  $\Delta$  равное  $10^4 \div 10^5$  нм свидетельствует о том, что искажение ориентации нематика около поверхности волокон не может быть обусловлено полями поляризационной и дисперсионной природы, радиус действия которых не превышает  $(1 \div 10)$  нм. В работе [8] показано, что МББА при повышении температуры начинает переходить в изотропное состояние вдали от волокон, а затем при более высокой температуре в зоне, непосредственно примыкающей к волокну. Разность температур перехода нематика в изотропное состояние около поверхности волокна и вдали от волокна составляет  $(1 \div 3)$  °С при абсолютном значении температуры около 40 °С. Как видно, незначительное увеличение энергии тепловых флуктуаций структурных элементов волокна компенсирует действие поля остаточных напряжений на молекулы нематика. После проведения соответствующих расчетов установлено, что остаточные напряжения в поверхностной зоне волокон примерно в  $10^4$  раз меньше напряжений, обуславливающих деформирование их. Таким образом, использования ЖК позволило установить, что остаточные напряжения не могут обусловить значимое изменение свойств волокон и, как следствие, объяснение наблюдаемых отличий характеристик поверхностных зон волокон в сравнении с их внутренними объемами должно быть основано на особенностях фазового состава и структуры фаз, расположенных в этих зонах.

На рис. 4 и 5 представлены волокна хлопчатника в ячейке с МББА: на начальном этапе перехода нематика в изотропное состояние около зрелого волокна (рис. 4) и около незрелого волокна (рис. 5). На рис. 4,  $a$  и 5,  $a$  изображены исходные волокна, а на рис. 4,  $b$  и 5,  $b$  – после обработки в магнитном поле. Видно, что на исходных волокнах

фазовый переход нематика начинается преимущественно вдали от поверхности волокон (рис. 4, *a* и 5, *a*). После обработки в магнитном поле зародыши новой фазы образуются равновероятно как около поверхности волокон, так и вдали от них. Закономерности фазовых переходов ЖК примерно одинаковы как в зонах расположения зрелых волокон, так и незрелых. Эти данные согласуются с результатами, полученными методами ИК-спектроскопии: под действием магнитного поля в поверхностных зонах незрелых волокон протекают преимущественно процессы аннигиляции и рекомбинации, а у зрелых волокон – деструкции. Указанные процессы обуславливают уменьшение различий в значениях технологически значимых характеристик волокон разной зрелости, например значений  $\rho_S$  и КТС (табл. 2).

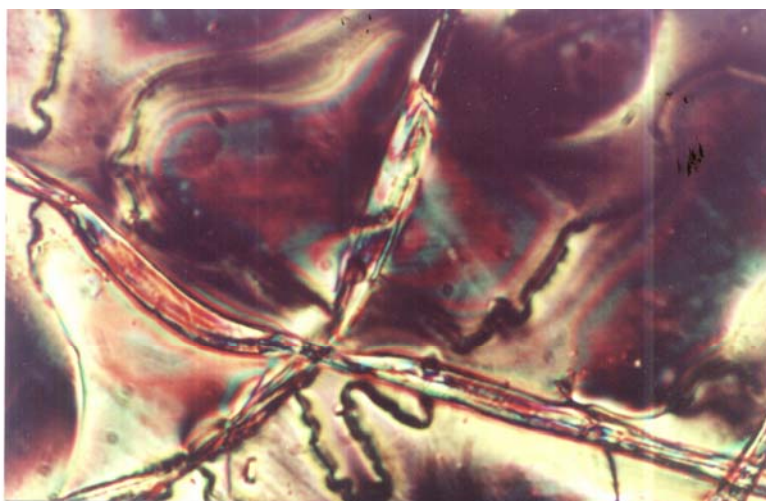
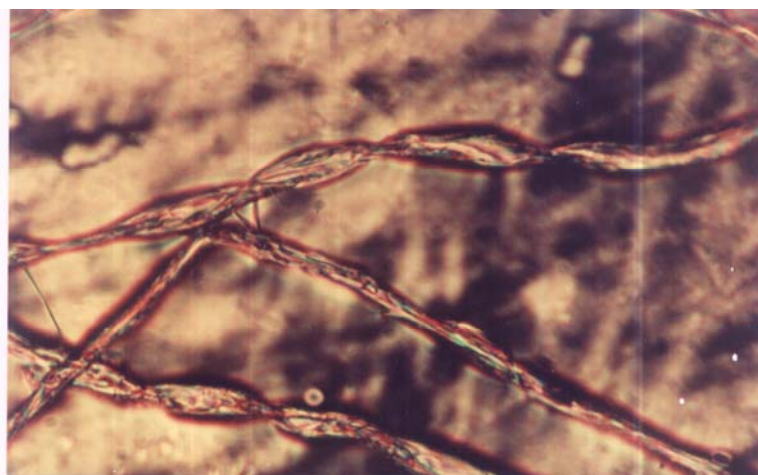
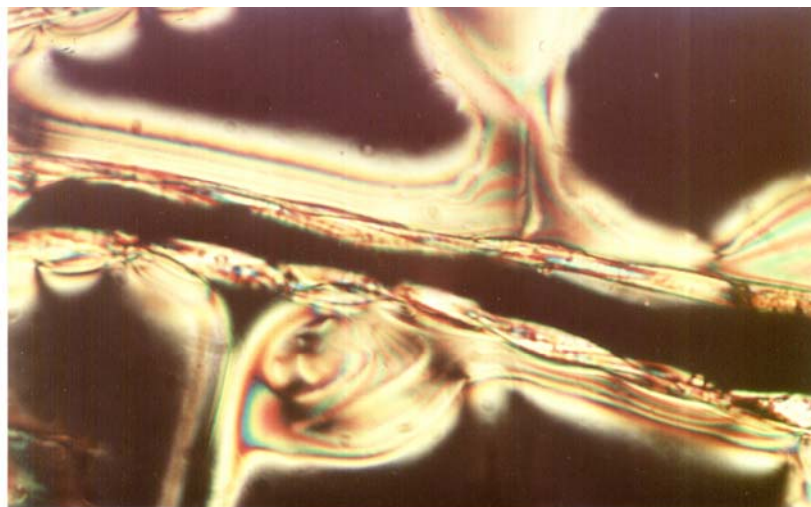
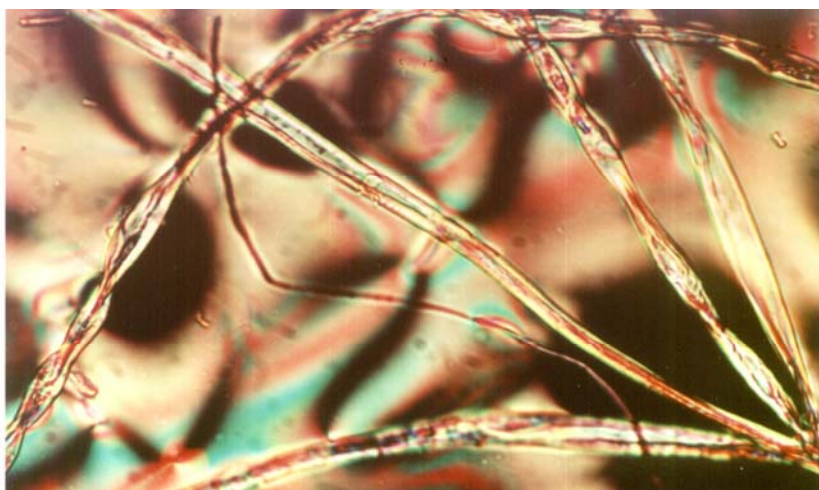
*a**б*

Рис. 4. Переход нематической мезофазы в изотропное состояние в зоне расположения волокон до обработки их в коронном разряде (*a*) и после обработки (*б*)





*a*



*б*

Рис. 5. Интерференционная картина в ЖК около поверхности зрелых (а) и незрелых (б) волокон в ходе перехода ЖК из изотропного в гомеотропное состояние

### Выводы

1. Установлены закономерности изменения структуры и свойств волокон хлопчатника в ходе их созревания как во внутренних объемах, так и поверхностных зонах, определяющих многие технологически значимые характеристики этих волокон.
2. Искажение гомеотропной ориентации в нематической мезофазе около поверхности волокон наблюдается на расстояниях до  $10^5$  нм и, следовательно, обусловлено, в основном, не полями Ван-дер-ваальсовых взаимодействий, а остаточными механиче-

скими напряжениями, возникающими в поверхностной зоне волокон при их высыхании.

3. Остаточные механические напряжения в поверхностной зоне волокон, рассчитанные в соответствии с интерференционной картиной в нематике около поверхности волокон, на несколько порядков меньше напряжений деформирования материала волокон и, следовательно, специфичность свойств поверхностной зоны обусловлена не остаточными напряжениями, а особенностями фазового состава материала в этой зоне и структуры этих фаз.

4. После воздействия на волокна разной зрелости магнитного поля напряженностью 400 КА/м отличие структуры молекулярного уровня в поверхностных зонах хлопка и их энергетического состояния существенно снижается.

### Список литературы

1. Изгородин А. К. // Тез. докл. на Междунар. конф. «Прогресс-94». Иваново, ИГТА, 1994.
2. Изгородин А. К., Зрюкин В. В., Коноплев Ю. В. // Доклады Международного семинара «SmartTech-2006». Иваново, ИГТА, 2006. С. 6 – 19.
3. Изгородин А. К., Семикин А. П. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2001. № 2. С. 23 – 32.
4. Изгородин А. К., Семикин А. П. Электризация волокнистых материалов. Иваново, ИГТА, 2002. 200 с.
5. Гефтер П. Л. Электростатические явления в процессах переработки химических волокон. М.: Легпромбытиздат, 1989. 272 с.
6. Крагельский И. В. Трение волокнистых веществ. М.; Л.: Гизлегпром, 1941. 124 с.
7. Изгородин А. К., Пищик Г. Ф., Усольцева Н. В. // Тез. докладов Междунар. конф. «Прогресс-99». Иваново, ИГТА, 1999.
8. Патент РФ № 2202786 от 20.04.03. Способ определения степени зрелости волокон / Семикин А. П., Изгородин А. К., Жердев В. П., Усольцева Н. В.
9. Жбанков Р. Г., Марупов Р. М. и др. Спектроскопия хлопка. М.: Наука, 1976. 248 с.
10. Дехант Н., Данц Р., Кринер В., Шмольке Р. // Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976. С. 378 – 412.
11. Андреева О. А., Буркова А. А. и др. // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 9. С. 1545 – 1548.
12. Трофимова Н. С., Забивалова Н. М. и др. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. Вып. 11. С. 1863 – 1866.

Поступила в редакцию 28.04.2008 г.