

УДК 677.017

**ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
НАТУРАЛЬНОГО ТЕКСТИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА
ПОСЛЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ
ПОТОКОМ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ***

**THE MICROSTRUCTURE OF NATURAL TEXTILE MATERIAL
AFTER NANOSTRUCTURING FLOW
OF NONEQUILIBRIUM LOW-TEMPERATURE PLASMA**

Э.А. ХАММАТОВА
E.A. KHAMMATOVA

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
(Kazan National Research Technological University)
E-mail: venerabb@mail.ru

В статье рассматриваются вопросы, связанные с разработкой метода наноструктурирования натурального текстильного материала из шерстяного сукна с использованием потока неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления. Рассмотрены вопросы эффекта, получаемого от плазменного наноструктурирования. Исследована микроструктура натурального материала с использованием конфокального лазерного сканирующего микроскопа.

При электронно-микроскопическом исследовании контрольного образца установлено, что суровая ткань содержит большое количество растительных примесей. После наноструктурирования в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления в основном наблюдается очистка поверхности сукна от костры и наибольшей части растительных примесей, что способствует повышению их качества.

This article discusses issues related to the development of a method of nanostructuring natural textile material of woolen cloth using flow nonequilibrium low-temperature plasma of low pressure. The questions of the effect obtained from the plasma of nanostructuring. The microstructure of natural materials using a confocal laser scanning microscope.

Electron-microscopic examination of the control sample found that severe tissue contains large amounts of vegetable impurities. After nanostructuring in the flow of nonequilibrium low-temperature plasma of reduced pressure is mainly observed surface cleaning cloth from the fires and the largest of the vegetable impurities, thereby increasing their quality.

* Проект выполняется в организации исполнителя (Получателе субсидии) при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с требованием соглашения № 14.577.21.0019 о предоставлении субсидии на проведение прикладных научных исследований. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0019.

Ключевые слова: плазма, модификация, микроструктура, наноструктурирование, текстильный материал, специальная одежда.

Keywords: plasma, modification, microstructure, nanostructuring, textile material, especially clothes.

В настоящее время в Казанском национальном исследовательском технологическом университете с целью получения натуральных материалов легкой промышленности, обладающих требуемым комплексом физико-механических, технологических, потребительских и бактерицидных характеристик, необходимых при эксплуатации средств индивидуальной защиты для отраслей экономики Российской Федерации (энергетического, строительного, нефтехимического и оборонно-промышленного комплекса), проводятся исследования по разработке методов и технологий их наноструктурирования потоком неравновесной низкотемпературной плазмы (ННТП) пониженного давления с целью управления их микроструктурой, что позволит улучшить одновременно несколько механических и защитных характеристик, таких как прочность, стойкость к истиранию и воздействию агрессивных сред, гигроскопичность и водонепроницаемость.

Актуальность данной работы была подтверждена проведенным аналитическим обзором литературы по проблеме исследования. Установлено, что управление микроструктурой натуральных материалов легкой промышленности осуществляется с помощью процессов, протекающих в объектах с характерными линейными размерами от 1 до 100 нм, то есть 0,001...0,100 мкм [1, с.562]. Анализируя возможность управления микроструктурой натуральных материалов, в первую очередь следует обратить внимание на особенности строения разнообразных природных полимеров (натуральных волокон), начиная с формирующих структуру химических соединений, надмолекулярной организации, тонких вариаций микроструктур и заканчивая целостностью и целесообразностью их макроскопического строения [2, с.10].

Наиболее важным следствием из работ [1...3] по изучению надмолекулярных образований является вывод о том, что физико-механические и химические свойства натуральных материалов легкой промышленности и изделий из них зависят в первую очередь от молекулярного строения.

Выявлено, что нестандартный метод управления микроструктурой натуральных материалов легкой промышленности с использованием плазменных технологий показал очень хорошие результаты, открыв новое направление совершенствования плазмохимической технологии обработки и отделки материалов легкой промышленности [4...7].

Для проведения теоретических исследований технологии управления микроструктурой натуральных текстильных материалов прежде всего необходимо проанализировать их внутреннюю структуру – слоистость, пористость, наличие каналов и сердцевин, сочетание различных полимеров.

Микроструктурный анализ экспериментальных образцов проводился в лаборатории Центра коллективного пользования "Наноматериалы и нанотехнологии". Изучение образцов осуществляли после получения обзорных фотографий при увеличении в 4000 раз, а также после фотографирования подготовленных срезов образцов на электронном 3D-микроскопе – конфокальный лазерный сканирующий микроскоп (КЛСМ) Olympus OLS LEXT 4000, – имеющем самое высокое разрешение среди подобных сканирующих микроскопов (по горизонтали до 120 нм, по вертикали до 10 нм). Точность измерения величины составляет $0,2+L/100$ мкм, где L – измеренное значение в мкм. Общий диапазон увеличений, в зависимости от используемых объектов, от 50 до 17280 крат.

Методика проведения исследования микроструктуры сукна состояла в проектировании данных на плоскость виртуального экрана – плоскостного и объемного. При плоскостном методе представления лучи направлялись на виртуальный экран. Трехмерная информация проектировалась на сечение, в результате чего образовывался многоугольник, демонстрирующий изменение интенсивности сигнала. Цвет и интенсивность определялись исходя из ориентации плоскости относительно источника света и метода затемнения. Наконец, каждое сечение по очереди проектировалось на виртуальный экран согласно его координате Z . При объемном методе представления данные пучки направлялись в обратном направлении – от виртуального экрана к набору данных. Каждый пучок на своем пути пересекал множество вокселей (3D-пиксель), а алгоритм определял интенсивность и цвет каждого пикселя на виртуальном экране [8], [9].

Полученная интенсивность зависела от интенсивности вокселей по координате Z (относительно виртуального экрана), а изображение создавалось за счет изменения интенсивности [10, с.167].

Метод представления объема обычно используют для демонстрации структуры биологических объектов [11, с.238]. Конструкционные материалы обычно менее прозрачны, и их структуру демонстрируют плоскостным методом. Основным недостатком этих методов является большой объем необходимой памяти. Если использовать некоторый количественный метод анализа полученной информации, большая ее часть оказывается избыточной. Для анализа нескольких областей или для получения панорамы крупной области более удобны другие методы.

В данной работе в качестве экспериментального объекта исследования использовалось шинельное сукно без пропиток, артикул 6425, состоящее из смеси волокон шерсти (87%) и полиэфирных воло-

кон (13%), которое изготовлено в ООО "Башкирский камвольный комбинат". Оно состоит из грубой неоднородной шерсти и применяется при производстве теплой одежды специального назначения.

Выбор данного объекта исследования обусловлен тем, что к шинельным тканям, помимо хорошего внешнего вида, предъявляются особые требования: эти ткани должны быть плотные, не дряблые, иметь хорошие тепловые свойства, значительную толщину, противостоять смятию и стиранию, защищать от действия ветра, дождя, сохранять хороший внешний вид после намокания.

В настоящее время для суконных тканей применяется пряжа, вырабатываемая из коротковолокнистой шерсти. В отделке суконные ткани подвергаются сильной увалке, благодаря чему происходит их усадка по длине и особенно по ширине, толщина ткани значительно увеличивается, поверхность ее с лица и изнанки «заваливается», и ткацкий рисунок покрывается слоем прочно свалывшихся волокон. От качества валки суконных тканей в значительной мере зависит их добротность: плотность, отсутствие рыхлости, дряблости, полнота и ровнота лицевого войлокообразного застила, прочность в носке.

Объектами испытания служили как контрольные образцы сукна, так и опытные образцы, после наноструктурирования в потоке низкотемпературной плазмы пониженного давления с использованием опытно-промышленной высокочастотной емкостной плазменной установки. Режим плазменной обработки регулировали путем изменения мощности разряда W_p , давления в разрядной камере P , расхода газа G и длительности обработки τ .

Технические параметры наноструктурирования образцов потоком неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

W_p , кВт	G , г/с	Газ	P , Па	τ , мин	Вес, г	
					до обработки	после обработки
0,1 -2,0	0 -0,08	Ar	13,3 -53,3	5-20	227,6	216,8

С целью установления закономерностей взаимодействия потока ННТП пониженного давления с натуральными текстильными материалами проводилось их плазмомодифицирование при варьировании входных параметров плазменной установки в следующих пределах: мощность разряда – от 0,1 до 2,0 кВт; время обработки – от 5 до 20 мин; расход плазмообразующего газа – от 0 до 0,08 г/с; давление в рабочей камере – от 13,3 до 53,3 Па. Температура обработки образцов в потоке ННТП пониженного давления не превышала 60°C. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон.

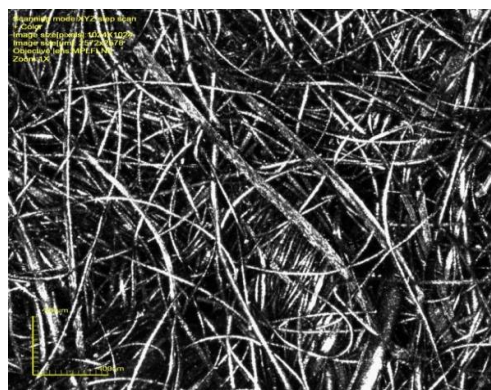
Контрольные и наноструктурированные образцы сукна в суровом виде без пропиток исследовались в отраженном свете и в режиме лазерного сканирования. Предварительные исследования наглядных микроструктурных изменений полиэфир-

ных волокон после плазменного воздействия не выявили. Подробные исследования отдельных волокон проводили с волокнами шерсти. Подготовка проб для исследований заключалась в нарезке образцов согласно размерам предметного столика.

Первоначально исследовалась микроструктура, характер взаимного переплетения волокон и нитей. Использовался объектив $\times 10$, суммарное увеличение изображения составило $\times 1000$. Результаты исследований приведены на рис. 1 (КЛСМ – изображение образца сукна арт. 6425: а) – контрольный образец; б) – образец, наноструктурированный плазмой) и рис. 2 (3D-модель рельефа поверхности образца сукна арт. 6425: а) – контрольный образец; б) – образец, наноструктурированный плазмой).

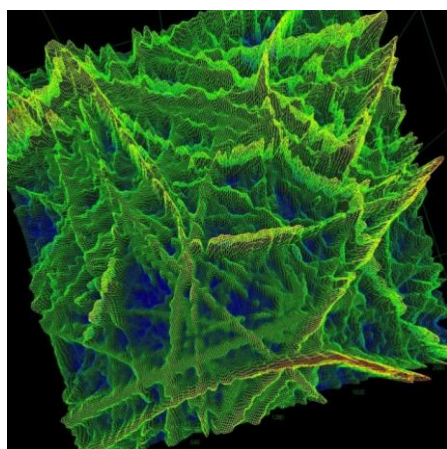


а)

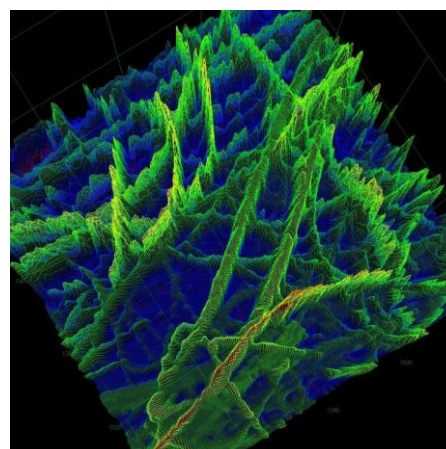


б)

Рис. 1



а)



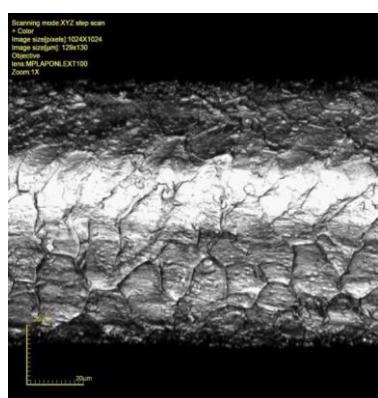
б)

Рис. 2

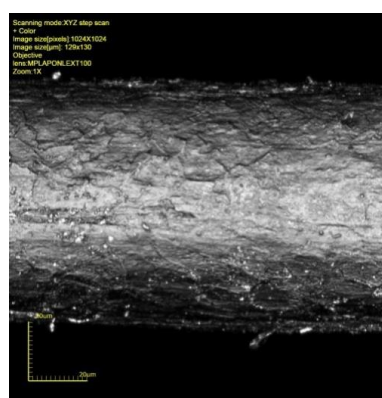
Результаты конфокального лазерного сканирующего микроскопа демонстрируют взаимное переплетение разнородных коротковолокнистых шерстяных и полиэфирных волокон. Так как объектом исследования является ворсистая ткань, тканое переплетение неразлично из-за поверхностного застила волокон. Существенных визуальных различий в характере взаимного переплетения волокон при небольших увеличениях съемки не наблюдается. При электронно-микроскопическом исследовании контрольного образца установлено, что суровая ткань содержит большое количество растительных примесей. После наноструктурирования в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления в основном

наблюдается очистка поверхности сукна от костры и наибольшей части растительных примесей, что способствует повышению качества ткани, поскольку данный вид разряда обеспечивает модификацию не только поверхности, но и всего объема обрабатываемого материала [12, с.44].

Исследования шерстяных волокон также проводили на примере остевого волоса, т.к. он является составной частью шерсти грубошерстных и полугрубошерстных овец. Это грубое волокно не имеет извитости и применяется для изготовления толстых и грубых тканей типа сукна. КЛСМ – изображения поверхности остевого волоса контрольного (а) и после плазменного наноструктурирования (б) образцов сукна, арт. 6425, приведены на рис. 3.



а)



б)

Рис. 3

Микроструктура остевого волоса образца сукна, не прошедшего наноструктурирование, характеризуется четко выраженным рельефом без дефектов (рис. 3-а). Рельеф остевого волоса наноструктурированного образца сглажен, имеется значительное количество сколов кутикулярных клеток, вскрытие областей кутикулярного цемента (рис. 3-б). На поверхности остевого волоса заметны дефекты структуры, присутствуют посторонние частицы.

Таким образом, КЛСМ-исследования образцов шерстяных волокон на примере переходных и остевых волос демонстрируют сглаживание рельефа в результате ионного травления в условиях наноструктурирования в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления. Так как рельефность чешуйчато-

го слоя овечьей шерсти составляет около 1...1,5 мкм, при неравновесной низкотемпературной плазменной обработке в течение 20 мин происходит удаление слоя именно такой толщины в выступающих областях чешуек кутикулы. В пользу высказанного предположения говорит наличие поверхностного загрязнения у опытных образцов, состоящего, предположительно, из осколков удаляемого материала. Также полученные результаты согласуются с результатами измерения массы образцов до и после плазменного наноструктурирования (табл. 1). Установлена потеря массы в ходе ННТП обработки в 5%.

Стандартный метод экспериментальной оценки разрывной нагрузки материалов (ГОСТ 3813–72) позволяет определить их выносливость, то есть устойчивость к дей-

ствию многоциклового нагрузок. Для исследования разрывной нагрузки шинельного сукна использовали разрывную машину XLW. Результаты исследования разрывной нагрузки представлены на рис. 4 (влияние времени воздействия ННТП на разрывную нагрузку шинельного сукна ($G_{Ar}=0,04$ г/с; $P=14$ Па; $W_p=1,7$ кВт)).

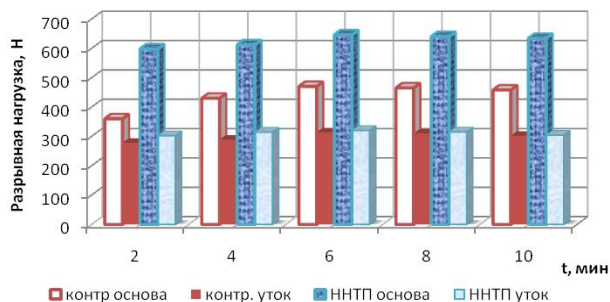


Рис. 4

В результате проведенных экспериментальных исследований установлено, что максимальные показатели разрывной нагрузки шинельного сукна достигаются при времени обработки в течение 6 мин в плазмообразующем газе аргон: 39% – по основе и 5% – по утку ткани относительно контрольных образцов, что связано с упорядочиванием структуры шерсти и повышением ее кристаллической фазы.

ВЫВОДЫ

1. В суконных тканях применяется пряжа, вырабатываемая из коротковолокнистой шерсти. От качества валки суконных тканей в значительной мере зависит их добротность: плотность, отсутствие рыхлости, дряблости, полнота и ровнота лицевого войлокообразного застила, прочность в носке.

2. После наноструктурирования в потоке неравновесной низкотемпературной плазмы пониженного давления в основном наблюдается очистка поверхности сукна от костры и наибольшей части растительных примесей, что способствует повышению их качества.

3. Максимальные показатели прочности многофункционального текстильного материала достигаются при времени обра-

ботки в течение 6 мин в плазмообразующем газе аргон: 39% – основе и 5% – по утку ткани относительно контрольных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гречиков Ф.В., Соснина Т.Р. Наноматериалы и нанотехнологии в технико-технологическом и социально-экологическом измерении // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2007, Т. 9, №3. С. 562...569.
2. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: МГУ, 2003.
3. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах // Высокомолекулярные соединения. Сер.Б. – 2003, Т. 48, №8. С. 1531...1544.
4. Шарнина Л.В., Телегин Ф.Ю. Текстильный материал, как объект плазменной обработки. Гидрофилизация поверхности // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2008, Т.51, – Вып. 3. С.86...90.
5. Гришина О.А., Куликова Т.В., Бешапонишкова В.И. Модификация текстильных материалов с целью придания специфических свойств // Вестник ДИТУД. – Димитровград. 2003, №3(17). С.47...51.
6. Чешкова А.В., Побединский В.С., Лебедева В.И. Использование ВЧ-нагрева при ферментативной расшлихтовке и перекиси белиения тканей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1994, №6. С.51.
7. Гордиенко В.П., Вампиров Ю.М., Ковалева Г.Н. Действие УФ-облучения на структуру и свойства полиэтилена, содержащего неорганические добавки различной степени дисперсности // Пластические массы. – 2008, №4. С.6...8.
8. Lucas L., Gillard D., Remion Y. A new unsupervised cube-based algorithm for iso-surface generation // Comput. Networks. – 1997, № 29(14). P.1737...1744.
9. Chan L.S., Pirisima E.O. A new tetrahedral tessellation scheme for iso-surface generation // Computers and Graphics. – 1998, 22.P. 83...90.
10. White N.S., Powley Ed. J.B. Visualization systems for multidimensional CLSM images //Chapter 14 in Handbook of Biological Confocal Microscopy. – 1995, Plenum Press. P. 167...182.
11. Lucas L., Gilbert N., Ploton D., Bonnet N. Visualization of volume data in cofocal microscopy: comparison and improvements of volume rendering // Microsc-Oxford. – 1996. P. 181. P. 238...252.
12. Хамматова Э.А. Повышение механических свойств многофункциональных текстильных материалов для производства изделий специального назначения // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности.– 2014, №5. С.44...48.

REFERENCES

1. Grechikov F.V., Sosnina T.R. Nanomaterialy i nanotekhnologii v tehniko-tehnologicheskom i social'no-

jekologicheskom izmerenii // Izvestija Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. – 2007, T. 9, №3. S. 562...569.

2. Sergeev G.B. Nanohimija. – M.: MGU, 2003.

3. Ivanchev S.S., Ozerin A.N. Nanostrukturny v polimernyh sistemah // Vysokomolekuljarnye soedinenija. Ser.B. – 2003, T. 48, №8. S. 1531...1544.

4. Sharnina L.V., Telegin F.Ju. Tekstil'nyj material, kak ob"ekt plazmennoj obrabotki. Hidrofilizacija poverhnosti // Izv. vuzov. Himija i himicheskaja tehnologija. – 2008, T.51,– Vyp. 3. S.86...90.

5. Grishina O.A., Kulikova T.V., Besshaposhnikova V.I. Modifikacija tekstil'nyh materialov s cel'ju pridaniya specificheskikh svojstv // Vestnik DITUD. – Dimitrovgrad. 2003, №3(17). S.47...51.

6. Cheshkova A.V, Pobedinskij V.S., Lebedeva V.I. Ispol'zovanie VCh-nagreva pri fermentativnoj rasshihtovke i perekisi belenija tkanej // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 1994, №6. S.51.

7. Gordienko V.P., Vampirov Ju.M., Kovaleva G.N. Dejstvie UF-obluchenija na strukturu i svojstva polijetilena, sodержashhego neorganicheskie dobavki razlichnoj stepeni dispersnosti // Plasticheskie massy. – 2008, №4. S.6 ...8.

8. Lucas L., Gillard D., Remion Y. A new unsupervised cube-based algorithm for iso-surface generation // Comput. Networks. – 1997, № 29(14). P.1737...1744.

9. Chan L.S., Pirisima E.O. A new tetrahedral tessellation scheme for iso-surface generation // Computers and Graphics. – 1998, 22.P. 83...90.

10. White N.S., Powley Ed. J.B. Visualization systems for multidimensional CLSM images //Chapter 14 in Handbook of Biological Confocal Microscopy. – 1995, Plenum Press. P. 167...182.

11. Lucas L., Gilbert N. , Ploton D., Bonnet N. Visualization of volume data in cofocal microscopy: comparison and improvements of volume rendering // Microsc-Oxford. – 1996. P. 181. P. 238...252.

12. Hammatova Je.A. Povyshenie mehanicheskikh svojstv mnogofunkcional'nyh tekstil'nyh materialov dlja proizvodstva izdelij special'nogo naznachenija // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti.– 2014, №5. S.44...48.

Рекомендована кафедрой дизайна. Поступила 09.07.15.