

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО И ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОЛОКОН ХЛОПКА РАЗНОЙ ЗРЕЛОСТИ

А.К. ИЗГОРОДИН, М.Ю. КУМОШЕНСКИЙ

(Ивановская государственная текстильная академия)

В настоящей работе для выявления энергетического состояния поверхности волокон хлопка, а также структуры на молекулярном уровне использованы: визуализация строения поверхности волокон и создаваемых ими слабых полей разной физической природы посредством жидких кристаллов (ЖК), а также методы инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии): нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) и методом твердых иммерсионных сред (МТИС) [1].

Жидкие кристаллы позволяют получить цветное изображение поверхности волокон и зоны воздействия полей волокон на структурную организацию ЖК [2...5]. При этом воздействие ЖК на волокно настолько незначительное, что им можно пренебречь. Поверхностное натяжение между хлопком и МББА составляет примерно

$3,5 \cdot 10^{-2}$ Дж/м² или около 1эВ на одну молекулу нематика. Толщина слоя ЖК с искаженной гомеотропной ориентацией (Δ), а также температура перехода нематика около поверхности волокна в изотропное состояние (T_{iso}) по причине взаимодействия с поверхностью волокна качественно характеризуют энергетическое состояние поверхностного слоя волокна [2], [6].

В работе исследованы волокна хлопчатника, имеющие разную степень зрелости, в качестве ЖК использован нематик МББА. Текстуру, являющуюся результатом взаимодействия нематика с гомеотропной ориентацией молекул и поверхностной зоны волокна, фиксировали с помощью поляризационного микроскопа с микрофотонасадкой. Точность измерения температуры 0,1°С, а Δ —0,1 мкм.

* Авторы выражают благодарность профессору Усольцевой Н.В. за предоставленную возможность проведения измерений в лаборатории жидких кристаллов Ивановского государственного университета.

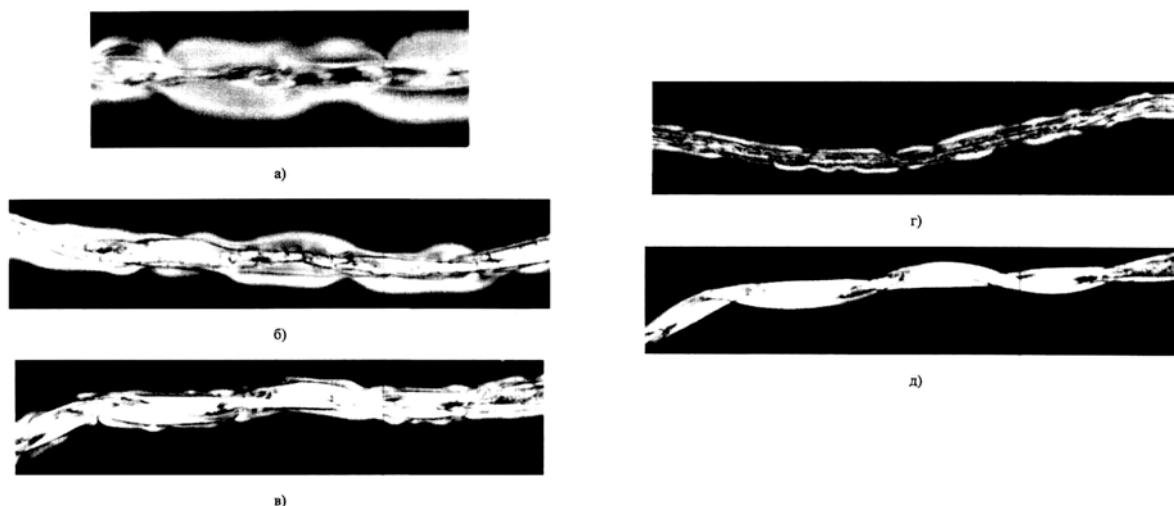


Рис. 1

Результаты анализа интерференционных картин в зоне расположения волокна представлены на рис. 1 и в табл. 1. Волокнам с коэффициентом зрелости 1,95; 1,5; 1,2; 0,9 соответствуют рисунки а, б, в, г, рис. 1-д – это волокно в изотропном ЖК.

На фотографиях светлая зона – это волокно и зона ЖК с нарушенной гомеотропной ориентацией молекул. Темная зона – это нематик с гомеотропной ориентацией молекул.

Таблица 1

Значение коэффициента зрелости по ГОСТу 32742.2–72	Линейная плотность волокна, МТЕХ	Толщина зоны с нарушенной гомеотропной ориентацией около волокна, мкм	Температура перехода нематика, примыкающего к волокну в изотропное состояние, °С
1,95	180	25,5	43,0
1,5	145	17,0	41,5
1,2	120	11,5	41,0
0,9	105	4,5	39,0

Из рис. 1 и табл. 1 следует:

– с увеличением степени зрелости волокон Δ и T_{iso} возрастают, что свидетельствует об увеличении интенсивности полей, связанных с поляризационными и дисперсионными воздействиями, а также остаточными напряжениями;

– интерференционная картина состоит из совокупности крупных фрагментов, геометрически повторяющих извитость волокон, и мелких фрагментов, отражающих неоднородность поверхностных зон волокон. Наличие цветовой гаммы свидетельствует об отсутствии чистой планарной ориентации молекул нематика и возникновения сложного напряженного состояния, вызывающего поперечный и про-

дольный изгибы, а также кручение жидкого кристалла;

– величины коэффициента зрелости K волокон, Δ и T_{iso} изменяются аналогично, следовательно, эти величины могут быть использованы в качестве характеристик степени зрелости хлопка [6]. Особенно заметны изменения Δ для хлопка разной степени зрелости, эту величину целесообразно использовать для оценки степени зрелости волокон.

ИК-спектры волокон получены методом НПВО и МТИС. Подготовка образцов описана в работе [7]. Кроме оптической плотности D была определена относительная полуширина полос δ по формуле: $\delta = \Delta/I$, где Δ – полуширина полосы, а I

– изменение интенсивности падающего луча, %.

Использование δ позволяет интегрально отразить число неэквивалентных со-

стояний отдельных структурных элементов (Δ) и долю структурных элементов (I), участвующих в формировании соответствующей полосы.

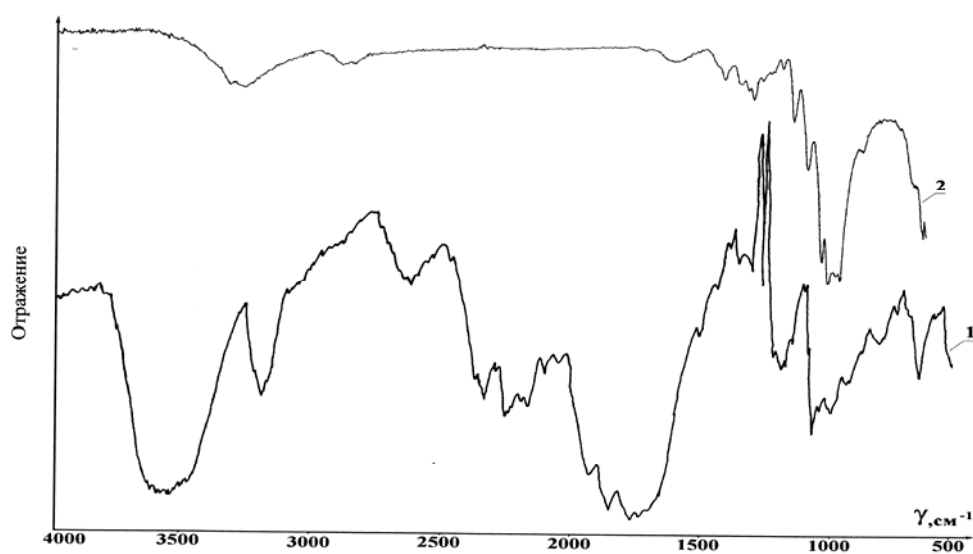


Рис. 2

ИК-спектры зрелого хлопка представлены на рис. 2, где кривые 1 и 2 – спектры, полученные методами МТИС и НПВО соответственно.

Частоты 3600-3000 см^{-1} и 3000-2800 см^{-1} . На спектрах с использованием МТИС доля ОН-групп, не включенных в водородную связь ("свободных"), на образцах с $K=1,95$ и 1,5 примерно одинаковая, а у образцов с $K=1,1$ и 0,85 примерно на 15% выше по сравнению с более зрелыми волокнами.

При снижении коэффициента зрелости величины D и δ возрастают. Если ИК-спектр снят методом НПВО, то самое низкое значение D обнаружено на образцах со значением K , равным 1,1 и 0,85; величина δ на этих образцах самая высокая.

Из сказанного следует, что упорядоченность в расположении гидроксильных групп, включенных в водородную связь, а

также метиленовых групп в объеме волокна возрастает с понижением значения K ; на поверхности волокон упорядоченность расположения указанных групп уменьшается при снижении их степени зрелости. Пониженная упорядоченность в расположении групп ОН, СН и СН_2 на поверхности волокон может быть следствием как несовершенства структуры целлюлозы, так и наличия примесей в поверхностном слое.

Частоты 1500-1000 см^{-1} . В этом интервале частот поглощение связано в основном со взаимосвязанными деформационными колебаниями групп ОН, СН, СН_2 , а также валентными колебаниями глюкозидного мостика. Деформационные колебания групп СН и СН_2 , расположенных в кристаллических зонах [8], [9], обуславливают полосы 1430 см^{-1} и 1370 см^{-1} , а полосы 1160 и 1060 см^{-1} относят к колебаниям групп в неупорядоченных зонах.

Коэффициент зрелости, метод получения ИК-спектров	Оптическая плотность при значении волнового числа, см ⁻¹								Относительная полуширина δ полос, см ⁻¹ /%						
	3600-3000	3000-2800	1430	1370	1315	1160	1060	900	3600-3000	3000-2800	1430	1315	1160	1060	
1,95	МТИС	0,19	0,08	0,02	0,043	0,036	0,11	0,16	0,015	13,2	5,7	2,9	3,2	2,1	2,5
	НПВО	0,1	0,02	0,04	0,042	0,062	0,08	0,22	0,014	15	18	5,4	2,8	1,7	1,0
1,5	МТИС	0,17	0,07	0,03	0,046	0,036	0,11	0,17	0,015	14,2	5,9	3,5	2,86	2,7	2,4
	НПВО	0,032	0,01	0,024	0,028	0,039	0,061	0,2	0,009	23,5	36,5	8,4	8,3	2,3	1,1
1,1	МТИС	0,27	0,10	0,041	0,06	0,056	0,19	0,26	0,025	8,5	5,5	2,1	2,4	1,9	1,26
	НПВО	0,02	0,006	0,015	0,01	0,02	0,025	0,035	0,006	54	65	21	8,6	5,8	2,4
0,85	МТИС	0,26	0,11	0,041	0,066	0,051	0,16	0,26	0,026	9,8	5,1	2,2	1,8	1,2	1,6
	НПВО	0,02	0,008	0,01	0,015	0,02	0,047	0,04	0,006	57	63	16	10	5,4	3

Как видно из табл. 2, при снижении K на поверхности волокон (метод НПВО) интенсивность этих полос с уменьшением значения K снижается, а в объеме волокон (МТИС) возрастает. Это означает, что совершенство структуры целлюлозы в трехмерном измерении (в кристаллитах) внутри объема волокна со снижением степени зрелости возрастает, а на поверхности волокна уменьшается.

Относительная полуширина рассматриваемых полос (табл. 2) внутри волокон (МТИС) с уменьшением степени зрелости волокна понижается, что свидетельствует об уменьшении числа неэквивалентных состояний рассматриваемых групп целлюлозы и подтверждает вывод о росте упорядоченности в их расположении.

На поверхности (метод НПВО) относительная полуширина рассматриваемых полос возрастает, что обусловлено увеличением числа неэквивалентных состояний рассматриваемых групп и соответствует высказанному выше соображению об уменьшении совершенства трехмерной организации волокон при снижении их зрелости.

Из описанных исследований волокон в жидких кристаллах следует, что с увеличением степени зрелости волокон ширина зоны ЖК с искаженной гомеотропной ориентацией возрастает, то есть интенсивность и дальное действие нескомпенсированных полей увеличивается, что противостоит

речит данным ИК-спектроскопии о росте совершенства кристаллитов на поверхности волокон.

Объяснить данное противоречие можно так: интенсивность полей около поверхности волокон, обусловленная ориентационными и дисперсионными взаимодействиями, радиус действия которых составляет сотни ангстрем, по-видимому, с ростом степени зрелости волокон или снижается, или остается неизменной. Повышенное значение Δ около поверхности зрелых волокон связано с влиянием более дальнего действующего поля по сравнению с полями, вызывающими ориентационное и дисперсионное взаимодействия, например, полями остаточных напряжений.

ВЫВОДЫ

1. При понижении степени зрелости волокна величины Δ и T_{iso} снижаются, что свидетельствует об уменьшении интенсивности полей около поверхности волокон и возможности использования Δ , а также T_{iso} для оценки степени зрелости волокон.

2. Интерференционная картина при прохождении поляризованного света через ЖК, расположенный около поверхности волокна, представляет собой набор различных цветов, что обусловлено сложным напряженным состоянием около поверхности волокна и, как следствие, возникновением в ЖК разных видов деформации.

3. С уменьшением степени зрелости волокна на их поверхности упорядоченность расположения гидроксильных групп, включенных в водородную связь, и метиленовых групп уменьшается, а внутри волокон возрастает; упорядоченность трехмерных образований на поверхности волокон снижается, а в их объеме возрастает; число неэквивалентных состояний различных групп на поверхности волокон и внутри их возрастает.

4. Используемая для анализа ИК-спектров относительная полуширина полос поглощения является чувствительной характеристикой упорядоченности расположения различных групп и, одновременно, числа вариантов их неэквивалентных состояний.

5. Ширина зоны ЖК около поверхности хлопка с искаженной гомеотропной ориентацией достигает сотен тысяч ангстрем, что свидетельствует о возникновении в поверхностной зоне волокон полей более дальнедействующих по сравнению с полями, обуславливающими ориентационное и дисперсионное взаимодействие.

1. *Изгородин А.К.* Поверхность волокон: особенности, методы исследования, экспериментальные данные / Мат. Междунар. конф.: Волокнистые материалы XXI век. – С.-Петербург: СПбГУТД, 2005.

2. *П. де Жен.* Физика жидких кристаллов. – М.: Мир, 1977.

3. *Кирсанов Е.А., Матвиенко В.Н., Тимахин Ю.Н.* // Жидкие кристаллы. – 2004, №3, 4. С.91...98.

4. *Томлин М.Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. – С.-Петербург: Политехника, 2001.

5. *Матвиенко В.Н., Кирсанов Е.А.* Поверхностные явления в жидких кристаллах. – М.: Изд-во МГУ, 1991.

6. Патент РФ № 2202786. Способ определения степени зрелости волокон хлопчатника / Семикин А.П., Изгородин А.К. и др. – Оpubл. 2003.

7. *Изгородин А.К., Кумошенский Ю.М., Кумошенский М.Ю.* Особенности структуры молекулярного уровня хлопка Ю2 разной зрелости / Мат. VII междунар. научн.-практ. семинара: Smartex-2005. – Иваново: ИГТА, 2005. С.63...70.

8. *Дехант И., Данц Р, Киншер В, Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976.

9. *Жбанков Р.Г., Маруков Р.М. и др.* Спектроскопия хлопка. – М.: Наука, 1976.

Рекомендована кафедрой физики. Поступила 02.06.06.