

Министерство образования и науки Российской Федерации

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ИВАНОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ ТЕКСТИЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ»**

ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАН

НИИ «НАНОМАТЕРИАЛЫ»

КОНЦЕРН «НАНОИНДУСТРИЯ»

XV международный научно-практический семинар

**«ФИЗИКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА, НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»
(SMARTEX-2012)**

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

28 – 29 мая 2012 года

Иваново 2012

Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SmarTex-2012) [Текст]: сборник материалов XV международного научно-практического семинара (28-29 мая 2012 года). – Иваново: ИГТА, 2012. – 144 с.

Рецензенты:

Д-р техн. наук, проф. М.В. Шаблыгин (Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина), канд. техн. наук, доц. Ю.В. Коноплев (Ивановская государственная текстильная академия), д-р техн. наук, проф. Н.П. Пророкова (Институт химии растворов РАН), д-р хим. наук, проф. Н.В. Усольцева (Ивановский государственный университет), д-р техн. наук, проф. Ю.В. Павлов (Ивановская государственная текстильная академия), канд. физ.-мат. наук, проф. В.Н. Виноградова (Ивановская государственная текстильная академия), д-р техн. наук, проф. А.К.Изгородин (Ивановская государственная текстильная академия).

Научный комитет

Проф. Чистобородов Г.И. – председатель, ректор Ивановской государственной текстильной академии (ИГТА), Россия.

Доктор Ибрагим Аман – вице-президент университета Кафр-Эль-шей, Египет

Проф. Изгородин А.К. – зам. председателя (ИГТА), Россия.

Проф. Астахов М.В. – научный руководитель информационно-аналитического центра «Наноматериалы и нанотехнология», Россия.

Проф. Беляев И.В. – научно-производственное объединение «Магнетон», Россия.

Доктор Елсаэд Ел Нашар – университет Кафр-Эль-шейх, Египет

Иванов Л.Г. – президент торгово-промышленной палаты Ивановской области, Россия

Проф. Мизеровский Л.Н. – Институт химии растворов РАН, Россия.

Проф. Нечкар Богуслав – Либерецкий технический университет, Чехия.

Проф. Патрушева Т.Н. – Красноярский государственный университет, Институт химии и химической технологии, Россия.

Петелин А.В. – руководитель комитета Ивановской областной думы по связям с гражданскими институтами, Россия

Проф. Пророкова Н.П. – Институт химии растворов Российской академии наук, Россия.

Проф. Тарасов В.П. – руководитель межведомственного научного центра, директор Московского института стали и сплавов, Россия.

Проф. Усольцева Н.В. – руководитель НИИ «Наноматериалы», Ивановский государственный университет, Россия.

Проф. Шаблыгин М.В. – Московский государственный текстильный университет, Россия.

Проф. Цуй Ши Зун – Чжонюаньский технологический университет, Китай.

ПЕРЕЧЕНЬ ДОКЛАДОВ И РЕЦЕНЗЕНТЫ

№ п/п	Название доклада и авторы	Рецензент	Стр.
1	ТЕКСТИЛЬНАЯ ОТРАСЛЬ И ПОДГОТОВКА КАДРОВ А.К. Изгородин, Г.И. Чистобородов	Шаблыгин М.В.	6
2	МАГНИТНЫЕ И УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИТОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ А.К. Изгородин	Шаблыгин М.В.	8
3	ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И НОВЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН НА ИХ ОСНОВЕ: МОДЕЛИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко	Изгородин А.К.	18
4	НОВЫЕ БИКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛИАМИДИМИДНОЙ ПРИРОДЫ АРАМИДНЫЕ НИТИ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛАСТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СРЕДСТВ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ Г.Б.Склярова, Л.А.Новикова, М.В.Шаблыгин, Е.В.Любегина	Пророкова Н.П.	28
5	РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ НИТЕЙ ИЗ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ П.Ю. Тер-Микаэлян, М.В.Шаблыгин	Изгородин А.К.	29
6	КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ Г.Ю.Юрков, А.С.Фионов, В.М.Бузник	Пророкова Н.П.	34
7	СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МОДИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ ТКАНЕЙ М.И. Бирюкова, Г.Ю.Юрков, Ю.А. Миргород	Изгородин А.К.	40
8	ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛЬНА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К БИОЦИДАМ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ А.В.Чешкова, В.А.Логинова, В.А.Козлов	Патрушева Т.Н.	45
9	МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ С.Ю. Вавилова, Н.П. Пророкова, В.Е.Ваганов	Усольцева Н.В.	50

10	ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО УПРОЧНЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА Г.А. Шипко, М.А. Солунин, М.Н. Шипко	Изгородин А.К.	54
11	ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И УРОВНИ ЭНЕРГИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ПРОПАНА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ Е.А. Кухтина, В.Н. Виноградова, А.А. Виноградов, М.И. Годнева	Шаблыгин М.В.	58
12	ОПТИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАМИ Н.А. Багровская, О.В. Алексеева	Шаблыгин М.В.	63
13	NATURAL FIBRES: A BLUE PRINT FOR ECOFRIENDLY TEXTILES & BIOCOMPOSITES Wandera Johnnie Wafula, Rwawiire Samson.	Патрушева Т.Н.	67
14	МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА ДИСПЕРСИЕЙ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА Е.Л.Владимирцева, Л.В. Шарнина, М.А.Вельбой	Пророкова Н.П.	74
15	НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА ДЛЯ БИОЗАЩИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ В.Н. Галашина, Н.С. Дымникова	Усольцева Н.В.	77
16	ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНОВ Е.В.Ерохина	Изгородин А.К.	78
17	НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ФЛОКАТОРА ПРИ ВНЕСЕНИИ В НЕГО ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА З.Р. Сцепуржинская	Виноградова В.Н.	79
18	О ПРИМЕНЕНИИ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ И РУЛОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев	Пророкова Н.П.	82
19	АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ А.Е. Завадский	Коноплев Ю.В.	85

20	МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАДИИ АВИВАЖИРОВАНИЯ С.В.Смирнова	Усольцева Н.В.	89
21	УЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ УВЛАЖНЯЕМЫХ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН ПРИ АНАЛИЗЕ ИХ СВОЙСТВ Н.А.Якунин	Коноплев Ю.В.	91
22	ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГНООБОГАЩЕННОГО КОТОНИНА ЛЬНА В.А.Логинова, В.А.Козлов, А.В.Чешкова	Усольцева Н.В.	95
23	ИЗУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ С.Ю. Шибашова	Изгородин А.К.	100
24	UTILIZATION OF PHILOSOPHY VALUES AND AESTHETIC OF THE EGYPTIAN's COPTIC ART SYMBOLS FOR FASHION TRENDS Hanaa H. SIDHOM, Fady B. MIKHAEL and ElSayed A. ELNASHAR.	Виноградова В.Н.	101
25	UTILIZING MINIMALISM PAINTINGS OF UNIFIED STRETCH THEORY IN KNITWEAR OF FASHION TRENDS Fady B. M. HANNA and ElSayed A. ELNASHAR	Виноградова В.Н.	107
26	EFFECT OF CONTINUOUS QUALITY IMPROVEMENT IN SPINNING FOUNDATION ON FACTORY YARN STATISTICS S. H. El-Golmy, W. A. Hemida, A. S. El-Geiheini	Виноградова В.Н.	114
27	COMPACT FORCE USING ROUGH SET THEORY OF GEOMETRY SHAPE FOR STRETCH CLOTHES DESIGN ELSAYED A. ELNASHAR	Шаблыгин М.В.	119
28	OPTIMUM LAYOUT OF KNITTED GARMENT INDUSTRY BY APPLYING LEAN STRATEGY BY El Geiheini, A., El-Kateb S., and El-Gholmy S.	Беляев И.В.	129
29	ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ О.Г. Циркина, М.Б. Ермолаев, А.Л. Никифоров	Виноградова В.Н.	134
30	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМАСЛИВАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ПАРА-АРАМИДНЫМИ НИТЯМИ М.В.Шаблыгин, М.В.Петрова, М.П.Михайлова	Изгородин А.К.	135

ТЕКСТИЛЬНАЯ ОТРАСЛЬ И ПОДГОТОВКА КАДРОВ

А.К. Изгородин, Г.И. Чистобородов

Ивановская государственная текстильная академия

Текстильная промышленность обеспечивает своей продукцией как население (различного вида одежда, постельное белье, предметы быта и интерьер), так и различные отрасли инженерной и неинженерной деятельности – электроника и нанoeлектроника, энергетика, ракетостроение и автостроение, микромеханика, робототехника, сельское хозяйство, дорожное строительство и т.д. [1-6]. В последние годы существенно возрос объем медицинского текстиля, составляющего сейчас около 15% от общего объема текстиля, производимого в мире [7-14]. Наиболее распространенные виды медицинского текстиля – это биоцидный, репеллентный - отпугивающий кровососущих насекомых, имплантационный - искусственные сосуды, печень, элементы нервной системы и т.д., стенты, сенсоры, актуаторы, нанокapsулированный для доставки медицинских препаратов, терапевтический.

Показательны данные о развитии текстильной отрасли в мире, которые были представлены на международных выставках в Москве 12-14 марта 2012 г. – «Технический текстиль», организованная франкфуртским оргкомитетом (Германия), и «Инлегмаш», организованная российским оргкомитетом. Вот некоторые сведения, представленные на этих выставках и прозвучавшие на заседаниях симпозиума и круглого стола.

Производство текстиля в мире увеличивается, особенно возросло производство текстиля технического назначения. Сейчас этот вид текстиля составляет около 70%, и в прошедшие годы кризиса объем его производства не снизился, а возрос на 5÷10 % [1].

В докладе Клауса Орвис [3] прозвучали следующие сведения: на Земле можно получить 10^{18} кВт/ч энергии, излучаемой Солнцем. Этой энергии достаточно для удовлетворения всех нужд населения Земли. В Германии получены солнечные батареи на волоконной основе с использованием фотогальваники и электродов толщиной 50÷300 нм, которые обеспечивают коэффициент полезного действия (2÷3) %, а в ближайшем будущем до 9 %. При КПД более 3% солнечные батареи экономически выгодны.

В докладе М. Енеке [1] приведены сведения о реструктуризации текстильных предприятий при переходе на технический текстиль. Например в Китае, при переходе на производство текстиля для фильтрации различных сред. Наиболее емкими отраслями по использованию текстиля являются автомобилестроение и авиационное. Одна автомашина в США содержит в среднем 25 кг текстиля. Германия поставляет в Россию текстиля на 47 млрд. евро, что позволило ей увеличить число рабочих мест на 300 тысяч. Россия удовлетворяет свои потребности в текстиле только на 17 %. В Европе не хватает квалифицированных кадров для текстильной промышленности.

Всего в выставке участвовала 191 компания из разных стран, Германию на выставке представляли 66 лидирующих компаний и девять научно-исследовательских текстильных институтов городов Крефельд, Мёнхен-Гладбах, Хемниц, Рудольштадт, Денкендорф, Аахен, Грейц, Бремен, а также Дрезденский университет и Аахенская высшая техническая школа.

Из представленных данных следует:

- ведущее место в текстильной отрасли принадлежит техническому и медицинскому текстилю;
- значительная доля текстиля – это функциональные композиты и нанокompозиты;
- необходимо расширить подготовку специалистов для текстильной отрасли. С целью устранения дефицита кадров, способных решать вышеуказанные задачи, в Ивановской государственной текстильной академии ведется подготовка как специалистов по традиционным направлениям для текстильной и легкой промышленности, так и

специалистов, способных использовать современные достижения науки и технологии: наноинженерия, инноватика, моделирование и исследование операций в организационно-технических системах, управление качеством, инновационные технологии в дизайне.

По направлению «Наноинженерия» в академии создан научно-образовательный центр совместно с академией наук (ИХР РАН), университетами г. Иванова и бизнес-сообществом. Разработаны магнитные ткани, ведутся работы по разработке функциональных композитов, защитных от различных внешних воздействий: электромагнитного излучения, акустических и вибрационных воздействий.

На кафедре физики и нанотехнологий подготовлен совместно с ассоциацией малого и среднего бизнеса проект по организации изготовления разрабатываемой магнитной ткани, а также разработки и последующего изготовления волокнистых материалов, защитных от акустических электромагнитных и вибрационных воздействий. На базе научно-производственного центра, в котором будет реализован указанный выше проект, будет организовано изготовление защитной одежды разного назначения.

Выпускники текстильной академии смогут, используя результаты научных исследований, участвовать в создании и работе текстильного кластера, обеспечивающего страну не только традиционными текстильными изделиями, но и современными функциональными и многофункциональными нанокompозитами на волокнистой основе как бытового, так и инженерного назначения.

Литература

1. M. Eneke Мировой рынок технического текстиля. Techtexsil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. www.german-pavilion.com».
2. Klaus Opwis Textily-Promising Sub Strates for Photovoltaics. Techtexsil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. www.german-pavilion.com».
3. Klaus Opwis Textily-Promising Sub Strates for Photovoltaics. Techtexsil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. www.german-pavilion.com».
4. E. Smit, U. Buttner, RD. Sanderson Nano fibres and nanotechnology in textiles. Wood head Publi – shing Ltd. 2007, p. 45-71.
5. Андриевский А.А., Белов А.В. Эра умного текстиля в России // Текстильная промышленность. 2003, - №3, - с.51-53.
6. Кричевский Г.Е. Нано-био-химические технологии и производство нового поколения волокон, текстиля и одежды. М., 2011. - 528 с.
7. Абаев Ю.К. Справочник хирурга. Раны и ранения, инфекция. М.: Феникс, 2006, - 427 с.
8. Олтарживская Н.Д., Коровина Н.Д., Кричевский Е.Т и др. Применение лечебных материалов «Колетекс» в онкологии и лучевой терапии // Медицинская физика.- 2003.- 144, с. 22-32.
9. Коровина М.А. Доставка лекарственных препаратов с помощью текстильных технологий // Текстильная промышленность. – 2010. - №3. - с. 35-41.
10. S.C. Ahand, J-F Kennedy, M. Miraftab. Medical Tektiles and Biomaterials. CRC Press, - 2006, - 520 p.
11. Hans-Jurger Buschmann. Cyclodextrins in textile finishing. Techtexsil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. www.german-pavilion.com».
12. Hoinrich Plank Innovations in fibre based Implants. Techtexsil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. www.german-pavilion.com».

13. Hondric Beicr Multifunctional Protective Clothing-Market Chances and Challenges. Techtextil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. www.german-pavilion.com».
14. Изгородин А.К. Магнитная ткань. Techtextil, mess Frankfurt. Symposium «High Tex from Germany. Moscow 12-14 March 2012. [www.german-pavilion](http://www.german-pavilion.com)

УДК 678.067;541.182

МАГНИТНЫЕ И УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИТОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ НА ВОЛОКНИСТОЙ ОСНОВЕ

А.К. Изгородин

Ивановская государственная текстильная академия

С развитием цивилизации человек во все возрастающем мире оказывается под воздействием различных негативных факторов: акустических и электромагнитных волн, вибраций, повышенных и отрицательных температур, химических и ядовитых веществ (рис. 1-7). Некоторые из перечисленных факторов действуют, в основном, на отдельные категории людей. Некоторые же из них – электромагнитные и акустические волны, вибрации, биологические факторы – действуют на человека фактически во всем окружающем его пространстве.

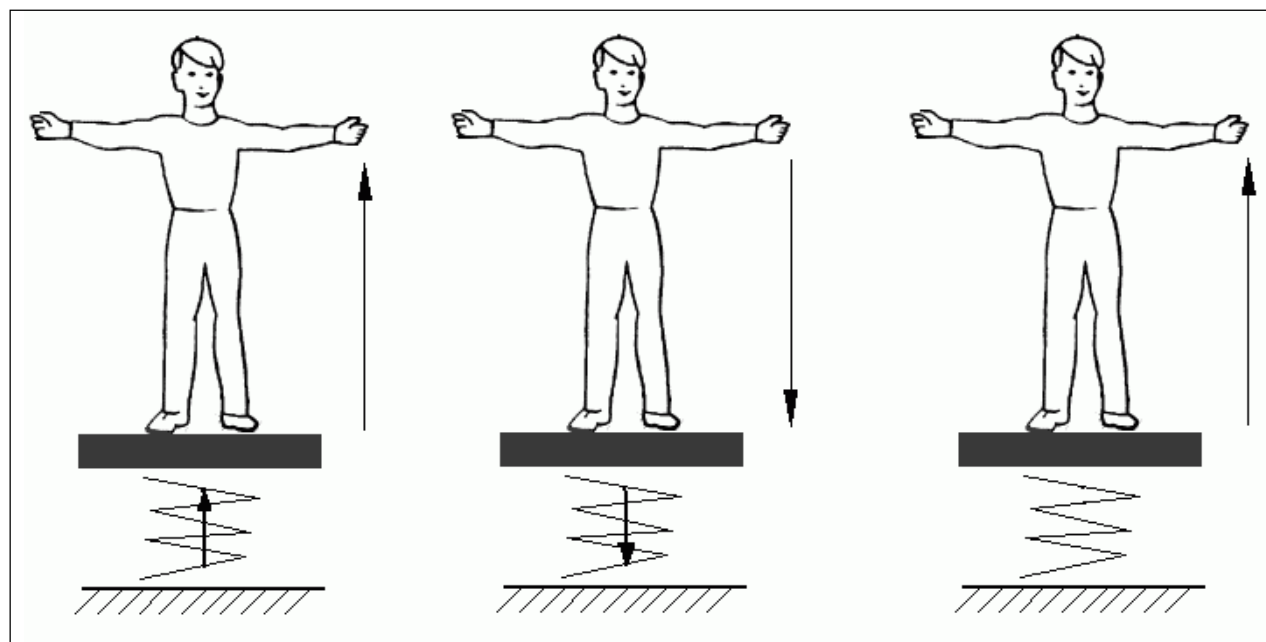


Рис. 1. Вибрации

Защита необходима также для радиоэлектронной аппаратуры, биологической среды Земли, а также объектов энергетики, микромеханики и стратегического назначения. В странах Европейского Союза действуют директивы №89/336, №91/263 и №92/31 по электромагнитной совместимости, а в России закон «О государственном регулировании в области обеспечения электромагнитной совместимости технических средств», а также санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. При возникновении техногенных катастроф, стихийных бедствий и совершении террористических актов могут действовать такие факторы, как химические, биологические, радиационные. В некоторых случаях при проведении высокочастотных измерений аппаратурой, высокочувствительной к различным воздействиям, особенно электромагнитным, возникает необходимость экранировать отдельные помещения.

Электромагнитные излучения, обладая большой проникающей способностью, могут оказывать негативное воздействие на все системы организма человека.

Предельно допустимые уровни электромагнитного излучения регламентированы нормативными документами: ГОСТ Р 50648-94, ГОСТ Р 51317.4.3-99, СанПин 2.6.1.802-99, ГОСТ 29339-92.

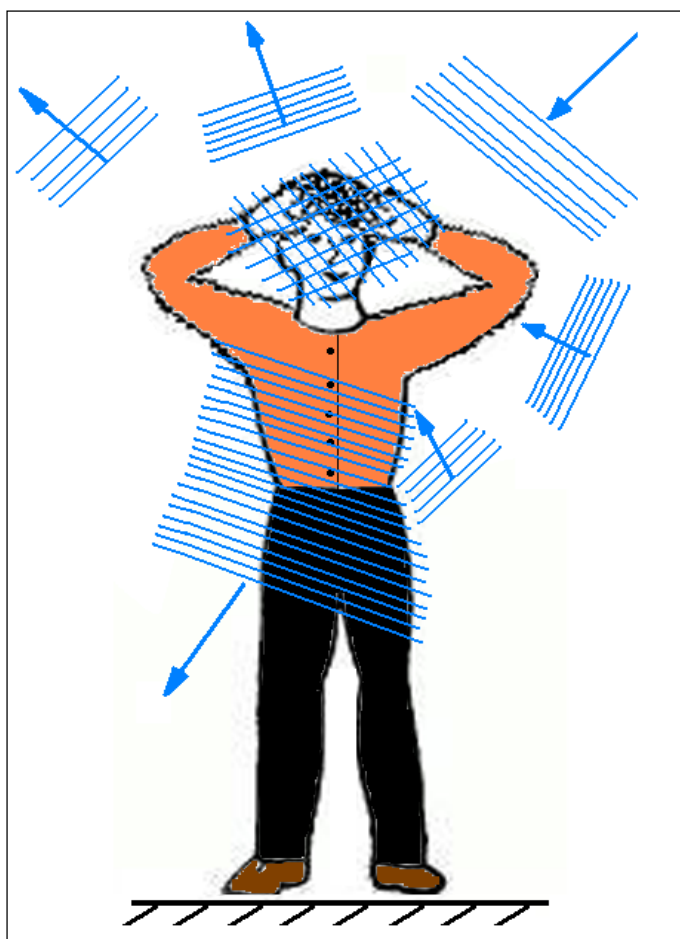


Рис. 2. Продольные акустические волны

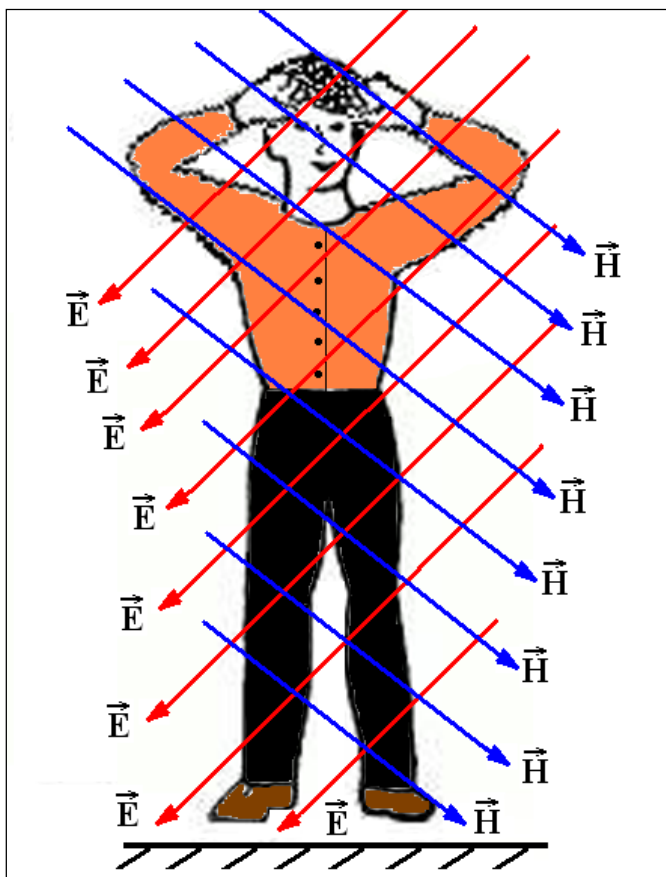


Рис. 3. Электромагнитные волны

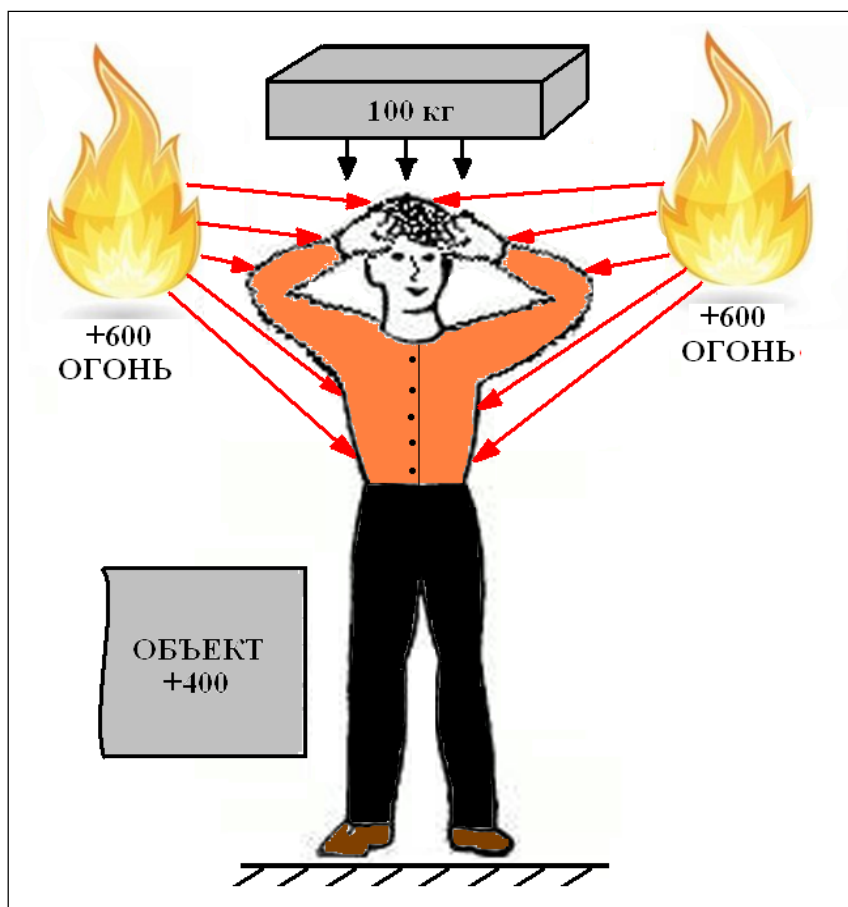


Рис. 4. Спасатель на пожаре



Рис. 5. Звуковые волны



Рис. 6. Спасатель на химико-биологическом объекте

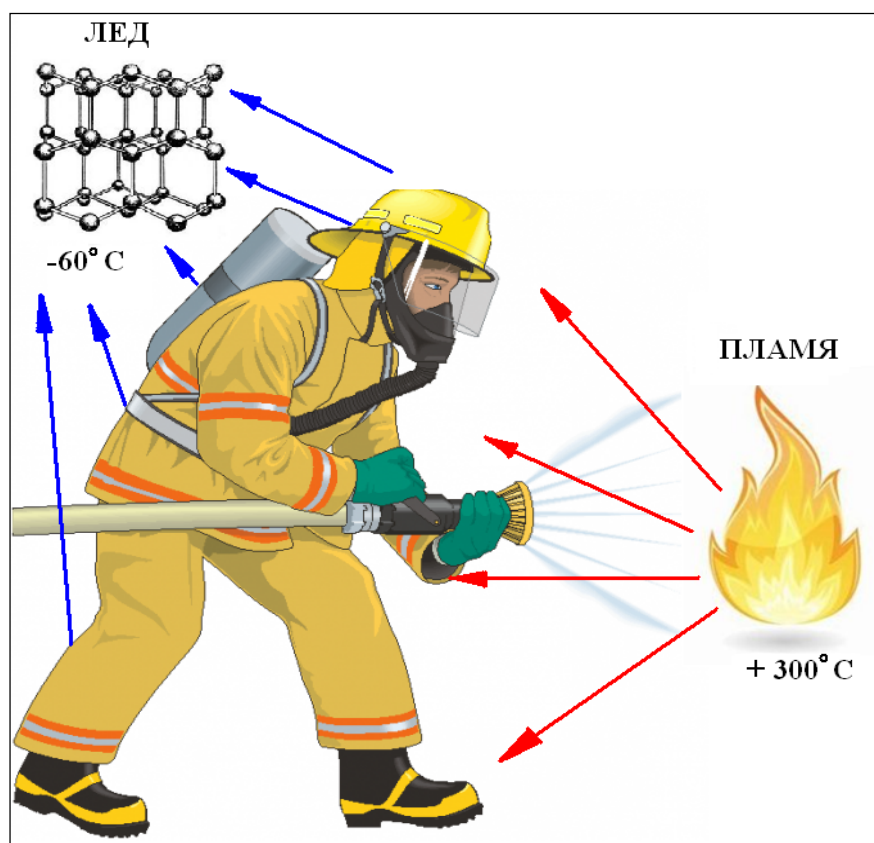


Рис. 7. Спасатель в Якутии

Вибрационное воздействие является причиной выхода из строя оборудования более чем в 50 % случаев [1,2]. Вибрация негативно влияет на здоровье человека. Обладая высокой биологической активностью, вибрация может обусловить «морскую» болезнь, сонливость, утомляемость, замедление реакций, нарушение вестибулярного аппарата и координации движения, нарушение функций таких систем, как нервная, сердечно-сосудистая, опорно-двигательная [2-4].

Акустические волны интенсивностью свыше 125 дБ вызывают общее сотрясение тела человека. При интенсивности шума свыше 70 дБ снижается слуховая чувствительность, возникают состояние усталости, головокружение, головная боль, бессонница; нарушается деятельность центральной нервной и сердечно-сосудистой систем [5-7].

Защиту человека от различных внешних воздействий можно подразделить на два уровня:

- повышение адаптационно-регенерационных функций организма человека в экстремальных ситуациях посредством нормализации работы всех его систем, особенно нервной;
- устранение или снижение интенсивности вредных воздействий – электромагнитных и акустических волн, а также вибраций, химических и биологических факторов [8-10].

Из анализа литературных источников [11-17] следует, что уникальными функциональными возможностями обладают микро- и наноструктурированные ферромагнитные материалы. Характеристики магнитных свойств этих материалов определяются их формой: сферы, диски, иглы; размерами: одно- и многодоменность, блокированное состояние; самопроизвольно возникаемой или формируемой при изготовлении композитов и нанокompозитов анизотропии: кристаллографической, обменной, поверхностной, формы; изменением магнитного фазового состояния: ферромагнитное, парамагнитное, суперпарамагнитное, возникающие при фазовых переходах первого и второго рода соответственно. Магнитными фазовыми переходами первого и второго рода можно управлять, применяя константу магнитоупругого взаимодействия γ , величину

которой можно определить по изменению барокалористического эффекта при разных температурах [18].

Термодинамический потенциал ферромагнетика автор [18] предлагает в виде:

$$\Phi = NJS^2m^2 - NkT \ln Z(x) + 1/2 K\omega^2 + P\omega, \quad (1)$$

где N – число ферромагнитных атомов в единице объема,

J – обменный интеграл,

S – спин атома, m – приведенная намагниченность,

k – постоянная Больцмана, P – давление,

K – модуль сжатия,

$$Z(x) = \frac{\text{sh}(x + x/2S)}{\text{sh}(x/2S)}; x = \frac{2S(\mu(+ SJm))}{KT}, \omega = \frac{\Delta V}{V} = \frac{NS^2m^2\gamma - P}{K}, \quad (2)$$

где γ – константа магнитоупругого взаимодействия.

Учитывая, что $m = Bs(x)$, где $Bs(x)$ – функция Бриллюэна для спина S , было получено выражение для критического значения константы магнитоупругого взаимодействия – γ_{cr} [6]:

$$\gamma_{cr} = \left[\frac{9}{40} \cdot \frac{(2S+1)^2 + 1}{S^3(S+1)^3} \cdot \frac{kT_c K}{N} \right]^{1/2} \quad (3)$$

где T_c – температура магнитного фазового перехода.

По данным автора [18] вид магнитного фазового перехода определяется значением γ . Если величина γ меньше критического значения: $\gamma < \gamma_{cr}$, то данный фазовый переход есть магнитный фазовый переход второго рода, если $\gamma > \gamma_{cr}$ – переход первого рода. Установлено также, что для фазового перехода первого рода характерны следующие отличия в сравнении с фазовым переходом второго рода: повышенное значение характеристик магнитотепловых эффектов, переход ферромагнетика из парамагнитного состояния в ферромагнитное при температуре выше температуры Кюри в случае воздействий на него внешнего магнитного поля. [19]

Из указанного следует, что скачкообразное изменение намагниченности материала при фазовом переходе первого рода существенно превосходит изменение намагниченности при фазовом переходе второго рода.

Переход однодоменных частиц ферромагнетика в суперпарамагнитное состояние (фазовый переход второго рода) может быть рассмотрен с позиций классической теории Ланжевена [12]. Такой подход позволяет сформулировать требования к структуре, компонентному и фазовому составу материала с учетом закономерностей перехода данного материала в суперпарамагнитное состояние. С уменьшением размера частиц при температуре ниже точки Кюри магнитные моменты атомов остаются параллельными, а результирующий магнитный момент частицы подвержен тепловым флуктуациям. Флуктуация будет происходить, если тепловая энергия – kT превосходит энергию магнитной кристаллографической анизотропии $K_v V$. То есть $kT > K_v V$ (3), где K_v – константа магнитной кристаллографической анизотропии, V – объем частиц.

Если частицы переместить в магнитное поле, то флуктуирующие магнитные моменты частиц будут ориентироваться по направлению магнитного поля. Отличие суперферромагнитного состояния от парамагнитного-ланжевенского состоит в том, что Ланжевен рассматривал магнитные моменты атомов или молекул, которые на три-четыре порядка меньше магнитных моментов однодоменных частиц. Это отличие магнитных моментов обуславливает более высокое значение магнитной восприимчивости материала в суперпарамагнитном состоянии в сравнении с парамагнитным.

Внешнее магнитное поле упорядочивает магнитные моменты частиц, а тепловые флуктуации обуславливают их разупорядочение. Если отношение напряженности

магнитного поля H к температуре T (H/T) будет одинаковым при разных температурах, то кривые намагничивания материала в суперпарамагнитном состоянии будут идентичными, при различных температурах, что подтверждено экспериментально, например в работе [12]. Важнейшим для практики является обстоятельство, обнаруженное еще Неелем [30]: изменения, обусловленные магнитным полем обратимы, а обусловленные тепловыми флуктуациями – необратимы.

Во многих работах теоретически и экспериментально обнаружена зависимость условий возникновения магнитных фазовых переходов и параметров их протекания от размеров частиц и взаимодействия между ними [13÷17]. В этих работах показана возможность регулирования магнитных и других функциональных свойств наноматериалов посредством изменения размеров частиц, межчастичного взаимодействия, реализация переходов ферромагнетик-парамагнетик.

Весьма существенен вклад в формирование свойств наночастиц, которые находятся в неравновесном состоянии, вносят их поверхностные зоны [16,20], поверхностная анизотропия является существенным фактором, т.к. доля атомов, расположенных в поверхностной зоне сферических наночастиц, может достигать 50% при размере наночастицы $10\div 12$ нм [16].

Магнитные свойства наноструктурированного материала можно изменять посредством: компонентного состава, типа кристаллической решетки, дефектности кристаллов, размера, формы и модификации частиц, взаимодействия между частицами и частицами с окружающей средой.

Если одномерные частицы мелкие настолько, что у них $kT > K_v V$ (по причине малости их объема V), то у них происходит магнитный фазовый переход второго рода: ферромагнетик – суперпарамагнетик.

Наноразмерным частицам характерна внутренняя неоднородность, в частности, намагниченность центральной зоны частицы больше, в сравнении с поверхностной их зоной, хотя магнитный момент поверхностных атомов больше, в сравнении магнитным моментом атомов в центральной зоне наночастиц [21,22]. При помещении однодоменных наночастиц в магнитное поле их магнитные моменты поворачиваются, занимая положение, соответствующее минимуму энергии, преодолевая, при этом энергетический барьер $\Delta E = K \cdot V$. Время перехода магнитного момента в положение с минимальным значением энергии по Неллю равно [23]:

$$\tau = \tau_0 \exp \Delta E / kT, \quad (4)$$

где τ_0 – константа, равная $10^{-9} \div 10^{-13}$ с.

Для частицы размером около 10 нм $\tau = 10^{-1}$ с, а для частицы около 15 нм величина τ равна 10^8 с. Время измерения характеристик магнитных свойств - $\tau_{из}$ обычно принимают равным около 100 с. За время измерения маленькие частицы, уже на начальном этапе измерения, успевают переходить в равновесное состояние. Более крупные же частицы в течение 100 с остаются практически в неизменном положении и результаты измерений при изменении внешнего магнитного поля останутся неизменными. Величина τ , как это следует из (4), уменьшается с ростом T . Температуру, при которой время перехода системы под воздействием внешнего магнитного поля в равновесное состояние равно времени измерения называют температурой блокировки T_b : при $\tau = \tau_{из}$ величина $T = T_b$. Состояние при $T = T_b$ называют заблокированным. При снижении температуры ниже T_b наноструктурированная система переходит в состояние типа "спиновое стекло".

При намагничивании ферромагнетика на его поверхности появляются полюса и магнитостатическая энергия. Возникновение магнитных доменов обуславливает уменьшение магнитостатической энергии, но при этом, возникает энергия границ доменов. Суммируя эти два вида энергии и дифференцируя по d (d -размер домена) можно найти размер домена, которому соответствует минимум указанной выше суммарной энергии, и число доменов, на которые разбивается ферромагнетик. При больших размерах ферромагнетика

магнитостатическая энергия намного больше энергии, обусловленной границами доменов. При уменьшении размера частиц магнитостатическая энергия убывает пропорционально уменьшению объема частицы, т.е., например для сферы, пропорционально размеру в кубе. Поверхностная же энергия уменьшается пропорционально квадрату радиуса частицы. Таким образом, дробление ферромагнитных частиц обусловит снижение их энергии при достижении некоторого размера, называемого критическим, этот размер, в случае сферической частицы, есть диаметр однодоменности [17,22,24]. Если материал состоит из изолированных однодоменных частиц, то перемагничивание его реализуется посредством вращения вектора намагничивания частицы. Затрачиваемая при этом энергия пропорциональна энергии магнитной кристаллографической анизотропии, составляющей около 10^5 Дж/м³, коэрцитивная сила материала в этом случае составляет около 10^5 А/м. Процесс перемагничивания материалов с многодоменными частицами обусловлен движением границ доменов, коэрцитивная сила таких материалов в десятки-сотни раз меньше в сравнении с однодоменными материалами и обусловлено это тем, что энергия, затрачиваемая на смещение доменных стенок на один-два порядка меньше энергии, затрачиваемой на вращение вектора намагниченности однодоменной частицы.

Качественная зависимость коэрцитивной силы H_c от размера частиц d ферромагнитного материала представлена на рисунке 8 [17].

Как видно из рис. 8, с уменьшением размера частиц коэрцитивная сила возрастает, достигая максимума при размере частиц, равного критическому размеру однодоменности $d_{кр}$, что согласуется с моделью Стонера-Вольфарта [24]. При уменьшении размера частиц ниже критического значение коэрцитивной силы уменьшается (рис. 2), т.к. возрастает доля атомов на ее поверхности, которой характерны повышенные термические флуктуации, неоднородность намагниченности, нарушение когерентности ориентации и вращение спинов атомов во внешнем магнитном поле. Значение критического размера однодоменности для данных материалов приведены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, значение $d_{кр}$ у одного и того же материала по данным разных авторов отличаются весьма существенно.

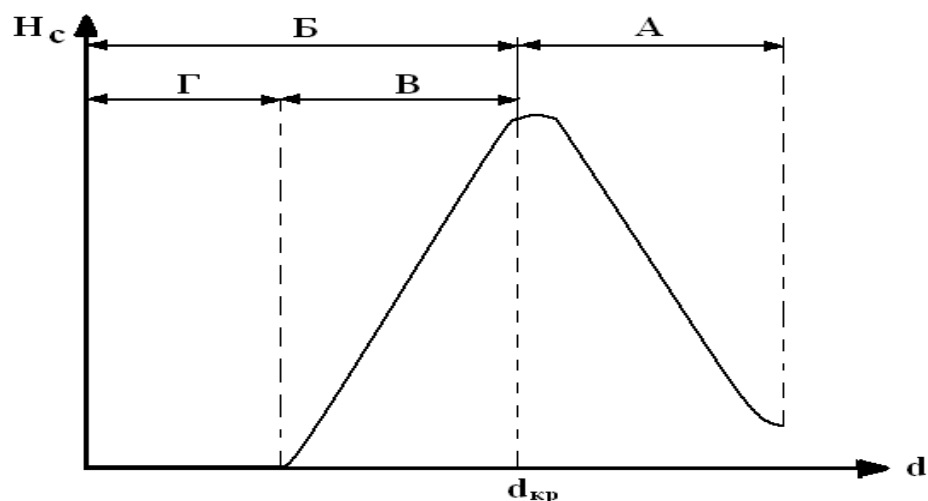


Рис. 8. Изменение коэрцитивной силы частиц – H_c от их размера – d

1. Зона А – частицы состоят из большого количества доменов.
2. Зона Б – однодоменные частицы $d_{кр}$ - критический размер однодоменности частиц.
3. Зона В – заблокированное состояние частиц.
4. Зона Г – суперпарамагнитное состояние частиц.

Дело в том, что значение $d_{кр}$ существенно изменяется при изменении: формы частиц: сфера, эллипсоид, цилиндр, пластина и т.д.; дефектности материала частиц и их поверхностной анизотропии; плотности упаковки частиц и взаимодействия между ними, особенно в суспензиях; характеристик внешнего магнитного поля и температуры. Объем однодоменной частицы оказывается повышенным, если частицы представляют собой удлиненные эллипсоиды или цилиндры (нити, иглы), величина d_k частиц уменьшается при

возрастании их намагниченности насыщения и уменьшении константы магнитной кристаллографической анизотропии.

Таким образом, магнитными свойствами однодоменных частиц (наночастиц) и композитов с использованием этих частиц можно управлять посредством изменения их состава, однородности, дефектности, поверхностной анизотропии, формы анизотропности расположения и плотности упаковки в матрице.

Таблица 1

Материал	Критический размер однодоменности, А	Материал	Критический размер однодоменности, А
Fe	300[24];140[25];120[26]; 20[25];150[28]	Fe ₃ O ₄	1280[25];400[28]; до 20000[30]
Ni	500[25];320[26];600[29]	SmCo ₅	15000[24];15280[26]
Co	700[24];680[26]	Nd-Fe-B	2000[24];2140[26]
γ-Fe ₂ O ₃	1660[25]; до 30000[30]	BaFe ₁₂ O ₁₉	5800[26];10000[26]; 13000[30]

Диэлектрическая капиллярно-пористая волокнистая основа является хорошим стабилизатором ферромагнитных наночастиц и матрицей для оптимального размещения нано- и микрочастиц различного размера.

Наиболее распространенными в настоящее время ферромагнетиками наноразмерными и однодоменными являются частицы [17]: α железа, кобальта, никеля, α-Fe₂O₃, γ- Fe₂O₃, FeO, Fe₃O₄, FeOOH, BaO·6Fe₂O₃; SrO·6Fe₂O₃, C₀OFe₂O₃.

Магнитные нано- и микрочастицы позволяют формировать различные функциональные материалы: магнитоотражающие, высококоэрцитивные, магнитомягкие, магнитооптические, с гигантскими магнитосопротивлением, бронематериалы (защитные от высокоскоростного индентирования), радиоэкранирующие и поглощающие, магнитотерапевтические, суперпарамагнитные гели с экстремальным значением магнитной восприимчивости, гигантской деформационной способностью, биомиметичностью.

Не менее универсальными наноструктурированными материалами является различные структурные образования углерода [25-30]: сажа, филерены, одно- и многостенные нанотрубки, углеродные нановолокна, графен. Этим материалам характерен необычный набор функциональных свойств с повышенными характеристиками: прочности, жесткости и ударной вязкости; тепло- и электропроводности; аккумуляирования водорода; химической функциональности и избирательности; вязкоупругости и релаксации механических напряжений с поглощением значительной доли энергии, например акустических волн.

Таким образом, нанокompозиты, содержащие наноструктурированные образования углерода могут быть использованы для изготовления материалов на волокнистой основе для защиты от: электромагнитных волн благодаря их высокой электропроводности; акустических вибрационных волн благодаря повышенным их релаксационно-деформационным характеристикам. Формирование же углеродных композитов и нанокompозитов на волокнистой основе можно обеспечить, учитывая химическую функциональность и избирательность как углеродных структурных образований, так и функциональных групп волокнистой основы на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

Из представленных сведений следует:

- магнитные волокнистые композиты и нанокompозиты могут быть использованы для активизации адаптационно-регенерационных функций организма людей, находящихся в экстремальных условия, например военнослужащих, работников МЧС, космонавтов, спортсменов и т.д.

- функциональное воздействие магнитных композитов и нанокompозитов обусловлено нормализующим действием магнитного поля на все системы организма человека и наиболее эффективно - на нервную систему;

- магнитные композиты на волокнистой основе позволяют реализовать терапевтические задачи как на этапе предупреждения большинства заболеваний, так и на этапе лечения их;

- углеродные композиты и нанокompозиты на волокнистой основе позволяют решать задачи защиты человека от электромагнитных, акустических и вибрационных воздействий;

- волокнистые защитные композиты на волокнистой основе отличаются от полимерных аналогов гибкостью, эластичностью, прочностью в т.ч. трещиностойкостью, адаптированностью к геометрии тела человека, возможностью изготавливать изделия, используя швейную технологию.

Литература

1. Ильин М.М., Колесников К.С., Саратов Ю.С. Теория колебаний. М.: Издательство МГГУ им. Н.Э. Баумана, - 2003, - 272 с.
2. Комкин А.И. Вибрация. Воздействие, нормирование и защита. М.: Новые технологии, 2004, - 204 с.
3. Фролов К.В., Тончаревич И.Ф., Лихнов П.П. Инфразвук, вибрация, человек. М.: Машиностроение, 1996. – 368с.
4. ГОСТ 26568-85. Вибрация. Методы и средства защиты
5. ГОСТ 12.1.003-83. Система стандартов безопасности труда. Шум. Общие требования безопасности.
6. Сучков О.В. Проектирование и разработка технологии текстильных материалов со специфическими свойствами. Иваново: ИГТА, 2011. – 6-11с.
7. Андреева-Галкина Е.С., Алексеев С.В. Шум и шумовая болезнь. М.: Медицина, 1972. – 303с.
8. Колодов Ю.А. //Магнитология. 1991, №1, с.6-11.
9. Изгородин А.К., Патрушева Т.Н. Магнитная ткань: разработка компонентного состава и технологии изготовления //Российский Химический журнал. 2011, - Т. LV, №3. – С. 39-45.
10. Улашик В.С. Вопросы курортологии, физиотерапии и лечебной физкультуры. 2001. - №5. – С. 3-8.
11. Алексеев А.Г., Корнев А.Е. Магнитные эластомеры. М.: Химия, 1987, - 240 с.
12. Гейн Т. Магнитные свойства мелких частиц. М.: ИЛ, 1961, с 198-225.
13. Суздаев И.П. Успехи химии, 2009, 78, 266-301.
14. Skomski R.J. Phus.: Condens Matter. 2003, 15, 841-856.
15. Battle K., Labarta A.J. Phus. 2002, 35, 15-21.
16. Ремпель А.А. Успехи химии, 2007, 76, 474-500.
17. Губин С.П., Кокшаров Ю.А. и др. Успехи химии. 2005, 74, 1-36.
18. Валиев Э.З., ЖЭТФ, 2009, 135, 314-321.
19. Куникин С.А., Диканский Ю.И., ЖТФ, 2010, 80, 112-116.
20. Ворох А.С., Ромпель А.А. Физика ТВ. тела, 2007, 49, 143-162.
21. Iglesias O., Labarta A. Phus. Rev. 2001, B 63.
22. Kachkachi H., Nogucs M., Trons E. et. al. J. Magn. Mater. 2000, 221, 158-162.
23. Neel L.J. Phys. Rad., 1950, 11, 49-56.
24. Stoner E.C., Wohlfarth E.P. Phil. Trans. Royal. Soc. 1948, A 240, 599-607.
25. Карпеев. Carbon-based nanotechnology //Nachr-Forschungzekt.199 Karlsruhe, 31, p169-170

26. Dresselhays M.S., Ekbund P.C., Dreselhaus E. Fulleres and nanotubes carbon. Moder.Adv. Technol. 1999, P 35-99.
27. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. М.: Мир, 2002, 292с.
28. Цобкало Е.С., Тихомирова и др. Процессы релаксации напряжений в полипропиленовых пленочных нитях. //Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2007, выпуск 1С, с.39-42.
29. 29. Галанев А.С., Цобкало Е.С. Комплексный анализ свойств композиционного материала наполненного техническим углеродом // Дизайн. Материалы, Технология. 2009, №2, с. 25-27.
30. Склярова Г.Б. Багаутдинова С.П.и др. Применение углеродных нанотрубок в технологии арамидных нитей. М.: МГТУ им. А.Н. Косыгина, Тезисы докладов «Нанотехнологии в текстильной и легкой промышленности», 2011, - с.57-59.

УДК 537.31: 538.956

ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И НОВЫЕ ПОГЛОТИТЕЛИ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН НА ИХ ОСНОВЕ: МОДЕЛИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко

Институт синтетических полимерных материалов им.Н.С. Ениколопова РАН, Москва,
117393 Москва Профсоюзная 70, ИСПМ РАН, e-mail:anaron@ispm.ru

Изучались электродинамические свойства нескольких типов композитов: 1) полимер+сегнетоэлектрик+проводник; 2) смесь полимеров двух типов + проводник; 3) полимер+жидкость; 4) полимер + пористая ферритовая среда + жидкость, а также зависимость этих свойств от состава, температуры и частоты электрического поля. На основе экспериментальных и теоретических исследований показана возможность использования этих материалов в качестве элементов функциональных структур.

Введение

Исследованию электрических свойств полимерных композиционных материалов в постоянных и переменных полях посвящено большое количество работ [1-3], однако, как правило, их авторы ограничиваются описанием относительно простых систем типа полимерная матрица-наполнитель. Между тем, задачи, которые связаны с созданием современных композитов, нередко требуют достижения целого комплекса их определенных свойств, которые можно реализовать только за счет одновременного использования нескольких наполнителей различных типов [4] применения бикомпонентной матрицы и т.д. или же за счет применения слоевых структур. Электрические свойства таких материалов могут отличаться от свойств композитов с одним типом наполнителя и однокомпонентной матрицей. В работе [3] показано, что процесс межфазной поляризации и собственный процесс диэлектрической релаксации наполнителя влияют друг на друга, что может привести к существенному усложнению спектров диэлектрических свойств. Использование

двух даже однопольных электропроводящих наполнителей, сажи и графита, приводит к синергетическому эффекту, проявляющемуся в существенном снижении порога протекания [1]. Введение же, помимо электропроводящего, наполнителя другого типа может не только существенным образом повлиять на структуру проводящих каналов, но и внести изменения в механизм проводимости. Таким образом, концентрационные, частотные, температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости многокомпонентных композитов не могут быть предсказаны на основании анализа свойств двухкомпонентных систем и требуют дополнительных исследований. Особые трудности в предсказании их свойств возникают в случае использования в качестве одного из компонентов полярных жидких диэлектриков.

Целью настоящей работы является экспериментальное и теоретическое изучение электрических свойств некоторых новых типов таких усложненных композитов, а также анализ возможностей создания функциональных структур на их основе.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались композиты, содержащие одновременно дисперсные частицы проводящего и сегнетоэлектрического наполнителя, композиты на основе сложной двухкомпонентной матрицы, полимер-жидкостные структуры, содержащие жидкость с ориентационной поляризацией в исследуемом диапазоне частот, а также структуры на основе пористой ферритовой среды, заполненной жидкостью.

а) В качестве композитов с многокомпонентным наполнителем рассмотрены материалы полимер/сегнетоэлектрик/проводник. Однокомпонентная порошкообразная термоотверждаемая эпоксидная смола АТ1 (СІВА-GEIGY АВ, Швеция) смешивалась при комнатной температуре в шейкере Retsch MM2 с дисперсными частицами титаната бария (Novakemi АВ, Швеция) и техническим углеродом VULCAN XC-72 (фирма САВОТ). Полученную смесь прессовали при температуре 180 °С с последующим дополнительным отверждением. Более подробную информацию о методике изготовления образцов можно найти в работе [4]. Объемное содержание ВаТiО₃ в композите ($v_{\text{ВаТiО}_3}$) варьировалось от 0 до 56% об., объемное содержание сажи ($v_{\text{СВ}}$) от 0 до 12% об.

б) Для изготовления композитов с многокомпонентной матрицей использовались ПЭНП (Eltex В 3925 фирмы Solvay), ПС (158 К фирмы BASF) и сажа Printex ХЕ-2 (фирмы Degussa). Весовое соотношение ПЭ и ПС составляло 45/55. Для сравнения изучались также свойства композитов ПЭНП/сажа. Компоненты композиционного материала совмещались в смесителе Brabender Plasticorder с объемом камеры 50 см³ при 200 °С с использованием различных технологий [5], обеспечивших следующее распределение наполнителя в матрице: 1) частицы сажи распределены в аморфной фазе ПЭ; 2) частицы сажи распределены в фазе ПЭ смеси ПЭ/ПС; 3) частицы сажи распределены на границе раздела фаз ПЭ и ПС.

в) Композиты с компонентом, имеющим собственный релаксационный процесс в исследуемом диапазоне частот исследовались на модельных системах, представляющих собой полимерный каркас с заполненными жидкостью (этиловый спирт, вода, водно-спиртовые смеси, растворы неорганических солей и полисахаридов) каналами различной формы и площадью поперечного сечения порядка нескольких мм².

г) В работе исследовались пористые магнитные среды, как заполненных, так и не заполненных жидкостями. Магнитные среды представляли собой зернистые слои на основе порошков следующих ферритов:

- а) Ва₃Со₂Тi_{0,8}Fe_{23,2}О₄₁ (Со₂Z, диапазон естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) 4-10 ГГц) различной дисперсности;
- б) Ва₃Со₂Fe₁₂О₂₂ (Со₂Y, диапазон ЕФМР 1-4 ГГц) с размером частиц 0,5-2 мкм;
- с) Ni₂ВаSc_{0,6}Fe_{14,4}О₂₇ (диапазон ЕФМР 18-22 ГГц) с размером частиц 100-160 мкм;
- д) ВаFe₁₂О₁₉ (диапазон ЕФМР 38-41 ГГц) с размером частиц 100-160 мкм.

В качестве жидкостей, заполняющих пористую ферритовую среду, применялись этиловый спирт, вода, водно-спиртовые смеси, гептан.

Электропроводность на постоянном токе измерялась четырехэлектродным методом. Для измерения электропроводности σ_{ac} и диэлектрической проницаемости ϵ'_{ac} в направлении перпендикулярном плоскости прессования в диапазоне частот 20-10⁶ Гц при температурах 20-200°C использовались Hewlett Packard Precision LCR-meter 4284A и мост переменного тока ВМ-507. В интервале частот 3-30 ГГц в направлении плоскости прессования и перпендикулярно ей с использованием резонаторной методики на линиях серии P2 измерялись действительная и мнимая части комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей. Для измерения коэффициентов отражения и прохождения использовались линии серии P2 с рупорными антеннами.

Результаты и их обсуждение

В ряде работ показано, что при концентрациях электропроводящего наполнителя (v_f) выше порога протекания (v_f^*) электропроводность и диэлектрическая проницаемость на постоянном токе могут быть записаны следующим образом:

$$\sigma_{dc} \sim (v_f - v_f^*)^t \quad (1)$$

$$\epsilon'_{dc} \sim (v_f - v_f^*)^{-s} \quad (2)$$

где t и s критические индексы. Порог протекания v_f^* зависит от энергии взаимодействия матрица-наполнитель, формы проводящих частиц, структуры проводящих каналов и размерности композита. Согласно гипотезе универсальности критический индекс t не зависит от геометрии проводящих каналов и определяется только размерностью композита. Для трехмерных композитов со сферическим проводящим наполнителем определены следующие значения: $v_f^*=17\%$, $t=1,9$ и $s=0,7$ [6].

В работе [7] были получены выражения для их электропроводности и диэлектрической проницаемости на частоте f вблизи порога протекания:

$$\sigma_{ac}(f, v_f) \sim f^x \quad (3)$$

$$\epsilon'_{ac}(f, v_f) \sim f^{-y} \quad (4)$$

Критические индексы x и y удовлетворяют соотношению $x + y = 1$ и равны $x=0,72$ и $y=0,28$ если электрические свойства определяются межфазной поляризацией и $x=0,58$ и $y=0,42$ для случая аномальной диффузии в проводящих кластерах [6].

а) Композиты ПЭ/ПС/сажа и ПЭ/сажа

Экспериментальные зависимости $\sigma_{dc}(v_{CB})$ композитов ПЭ/ПС/сажа и ПЭ/сажа на постоянном токе были аппроксимированы соотношением (1), с тем, чтобы, методом наименьших квадратов найти порог протекания и критический индекс t . Результаты приведены в таблице 1. Как следует из таблицы 1 величины порогов для композитов различного типа существенно отличаются друг от друга. Это различие можно объяснить тем, что композиты, изготовленные различными способами имеют различную морфологию, которая в значительной мере определяет электрические свойства композитов. Так, в композитах ПЭ/сажа наполнитель распределяется, согласно [5], по всему объему полимерной матрицы и непрерывные цепочки контактирующих проводящих частиц образуются при $v_f=2,7\%$ об. В композитах типа 2, из-за концентрирования сажи в ПЭ непрерывные проводящие пути образуются при более низкой v_{CB} , равной 1,5% об. Значения критического индекса t для композитов типа 1 и 2 также близки друг к другу и, с учетом ошибки эксперимента, практически совпадают с величиной 1,9, полученной различными авторами в рамках теории протекания для трехмерных неупорядоченных систем. Низкое значение порога протекания для композитов типа 3 связано, по-видимому, с тем, что частицы сажи располагаются на границе раздела фаз ПЭ/ПС и образуют структурированную систему. Следует подчеркнуть, что несмотря на трехмерность композиционного материала в целом, топология отдельных участков сажевых агрегатов является, по-видимому, двумерной.

Как показано в работе [8], критический индекс t в этом случае находятся между значениями, характерными для трехмерных ($t=1,9$) и двумерных ($t=1$) композитов. Действительно, для композитов типа 3 величина t составляет 1,35.

Таблица 1. Пороги протекания и значения критического индекса t для композитов ПЭ/ПС/сажа и ПЭ/сажа.

Серия	Материал	Распределение наполнителя	v_{CB}^* , % об.	t
1	ПЭ/сажа	в аморфной части ПЭ	2,7	2,14
2	ПЭ/ПС/сажа	в фазе ПЭ	1,5	2,0
3	ПЭ/ПС/сажа	на границе раздела фаз ПЭ и ПС	0,26	1,35

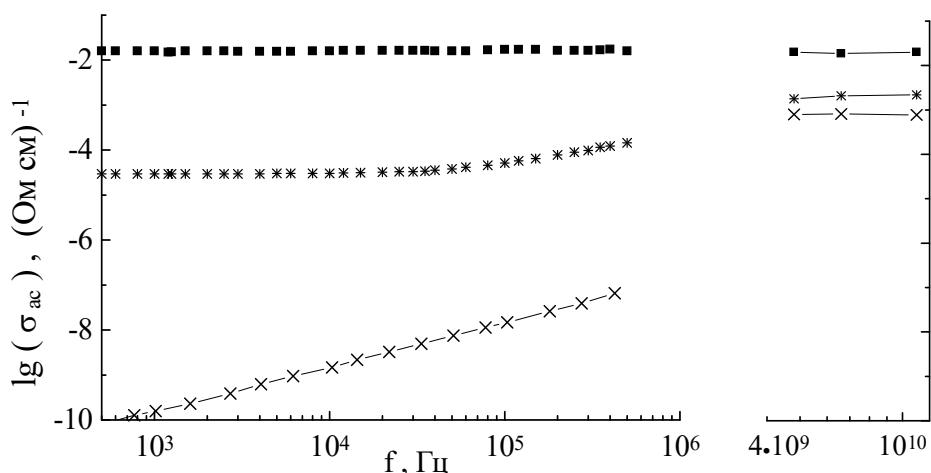


Рис. 1. Частотные зависимости σ_{ac} для композитов ПЭ/сажа с различным объемным содержанием сажи: \square - 3,8 % ; * - 3,3 %; x - 2,15 %.

Изучение композитов ПЭ/ПС/сажа и ПЭ/сажа в переменных электрических полях показало, что электропроводность композитов с $v_{CB} \gg v_{CB}^*$ не зависит от частоты (f) и совпадает с σ_{dc} (см. рис.1). При уменьшении содержания наполнителя, когда $v_{CB} \sim v_{CB}^*$, появляется дисперсия σ : электропроводность не зависит от f в области низких частот (низкочастотное плато $\sigma_L = \sigma_{dc}$), а затем возрастает с увеличением f . В области дисперсии зависимость $\sigma_{ac}(f)$ линейна в двойных логарифмических координатах и ее наклон возрастает с уменьшением концентрации сажи. В СВЧ-области электропроводность композитов практически не меняется с изменением f (высокочастотное плато σ_H). Для композитов с $v_{CB} \ll v_{CB}^*$ электропроводность увеличивается практически линейно с ростом частоты

Схожие частотные зависимости электропроводности наблюдаются и для композитов серий 2 и 3. Однако, это сходство всего лишь качественное. Количественные же характеристики зависимостей $\sigma_{ac}(f)$ (σ_L , σ_H , угол наклона дисперсионного участка) для композитов из разных серий с близкими v_{CB} существенно различаются из-за разницы в порогах протекания. И даже композиты, одинаково отстоящие от порога протекания имеют различные частотные зависимости электрических свойств из за различия в критических индексах t (см. уравнение 1).

б) Композиты с многокомпонентным наполнителем

Экспериментальные зависимости $\sigma_{dc}(v_{CB})$ для композитов эпоксидная смола/ $BaTiO_3$ /сажа были аппроксимированы соотношением (1), с тем, чтобы, найти порог

протекания и критический индекс t для композитов с различным содержанием титаната бария (v_{BaTiO_3}). Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Порог протекания и критический индекс t для композитов эпоксидная смола/ BaTiO_3 /сажа с различными v_{BaTiO_3}

v_{BaTiO_3} % об.	v_{CB}^* на объем композита	v_{CB}^* на объем эпоксидной смолы	t	x	y
0	4,3	4,3	2,0	0,56	0,44
25	5,8	7,5	2,1	0,58	0,38
35	5,4	8,0	2,0	0,69	0,32
56	4,1	9,1	2,2	0,73	0,27

Как следует из таблицы 2, с увеличением v_{BaTiO_3} порог протекания меняется немонотонно. Это может быть связано с тем, что наличие частиц титаната бария приводит к двум эффектам, влияющим на v_{CB}^* в противоположных направлениях. Во-первых, наличие частиц BaTiO_3 , из-за эффекта исключенного объема, увеличивает эффективную концентрацию сажи в эпоксидной смоле, что уменьшает порог протекания. Во-вторых, непроводящие частицы BaTiO_3 служат препятствием для прохождения проводящих цепочек, требуют большего количества сажи для огибания непроводящих областей и увеличивают тем самым порог протекания. Это подтверждается монотонным увеличением критической концентрации отнесенной не к объему композита (т.е. v_{CB}^*), а к объему композита за вычетом непроницаемых для сажи частиц BaTiO_3 (то есть $v_{\text{CB}}^*/(1 - v_{\text{BaTiO}_3})$).

В отличие от порога протекания, критический индекс t не зависит от структуры проводящих каналов. И действительно, для всех исследуемых композитов он, в пределах ошибки эксперимента, составляющей около 0,2, близок к величине $t=1,9$, предсказываемой теорией протекания.

Зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости исследуемых композитов от частоты качественно похожи на аналогичные зависимости для двухкомпонентных композитов. На рис.2 в качестве примера приведены спектры электрических свойств для композитов с $v_{\text{BaTiO}_3} = 35\%$ об. и различным v_{CB} . Для композитов с содержанием сажи равным порогу протекания определены наклоны линейных участков на спектре электропроводности и диэлектрической проницаемости. Эти величины, представляющие собой критические индексы x и y (см уравнения (3-4), приведены в таблице 2. С увеличением v_{BaTiO_3} содержания x возрастает от 0,56 до 0,73, а y уменьшается с 0,44 до 0,27. Это свидетельствует об изменении механизма, определяющего электрические свойства вблизи порога протекания при увеличении концентрации сегнетоэлектрика в композите. При низких v_{BaTiO_3} этот механизм - аномальная диффузия, при высоких v_{BaTiO_3} - межфазная поляризация.

Как было показано выше, теория протекания хорошо описывает электрические свойства исследуемых композитов на постоянном токе. Однако, она не позволяет рассчитать частотные зависимости σ и ϵ' . Нами была рассмотрена возможность применения для описания $\sigma(f)$ и $\epsilon'(f)$ моделей Максвелла-Вагнера-Силларса, RC-цепочки и теории эффективной среды [4]. Показано, что расчеты с использованием всех этих моделей приводят к существенному расхождению с экспериментом. По видимому, это связано главным образом с тем, что перечисленные выше модели рассматривают композит как материал с одним временем релаксации. Между тем, анализ Cole-Cole диаграмм показал, что исследуемые композиты характеризуются несимметричным спектром времен релаксации.

Таким образом, для адекватного описания $\sigma(f)$ и $\epsilon'(f)$ необходима модель, способная учитывать различные распределения времен релаксации [4].

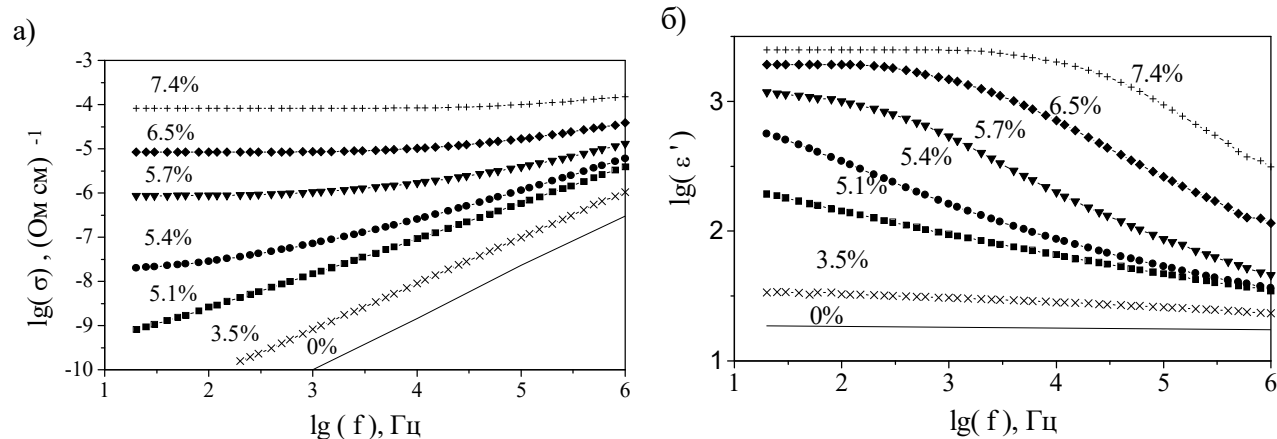


Рис. 2. Частотные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов эпоксидная смола/ BaTiO₃ / сажа с $v_{\text{BaTiO}_3} = 35\%$ об. и различным v_{CB} .

На рисунке 3 приведены зависимости σ и ϵ' от температуры (Т) для случая $v_{\text{BaTiO}_3} = 35\%$ об. Как следует из рисунка электропроводность практически не меняется с ростом Т вплоть до 120 °С, при высоких же температурах температурный коэффициент сопротивления (ТКС) зависит от v_{CB} , причем, смена знака ТКС происходит вблизи v_{CB}^* и, следовательно, зависит от v_{BaTiO_3}

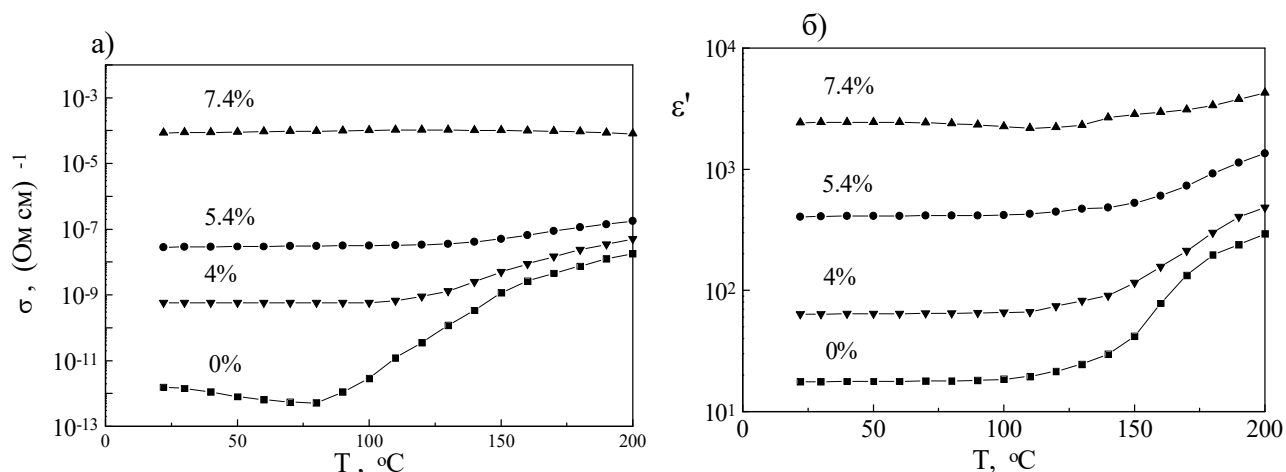


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости композитов эпоксидная смола/ BaTiO₃ / сажа с $v_{\text{BaTiO}_3} = 35\%$ об. и различным v_{CB} при 100 Гц.

Диэлектрическая проницаемость также практически постоянна до 120-130⁰С и возрастает выше этой температуры. Необходимо отметить, что рост ϵ начинается вблизи температуры Кюри используемого сегнетоэлектрика. Рост ϵ' вызван, по-видимому, фазовым переходом в частицах BaTiO₃. Этот переход в композите шире, чем в спеченном сегнетоэлектрике. Наклон температурной зависимости уменьшается при увеличении v_{CB} , что связано с возрастанием влияния на перенос носителей зарядов сажевых цепочек.

в) Системы, содержащие жидкие диэлектрики с собственной диэлектрической релаксацией в исследуемой области частот

Модельные системы, представляющие собой полимерный каркас с заполненными жидкостью каналами различной формы отличаются от обычных негомогенных систем

характерным размером неоднородностей структуры. Если для традиционных композитов этот размер лежит в пределах от нанометров до сотен микрон, то, в рассматриваемом случае, он составляет величину порядка нескольких миллиметров, и стандартные методы измерения диэлектрических свойств сталкиваются со значительными техническими трудностями.

В рамках настоящей работы проведено теоретическое исследование диэлектрической проницаемости указанных систем. Полученные в результате этого исследования расчетные значения диэлектрических свойств использовались для определения коэффициентов отражения (КО) электромагнитных волн. Были проведены также измерения КО электромагнитных волн СВЧ-диапазона и проведено сопоставление экспериментальных значений коэффициентов отражения с расчетными.

Предложенный нами метод расчета электродинамических свойств указанных структур [9], может быть назван методом композитной аппроксимации. В его основе лежит то, что неоднородная среда, характерный размер неоднородностей которой много меньше длины волны, может быть представлена как бесструктурная среда, характеризующаяся эффективной комплексной диэлектрической проницаемостью. На рис. 4 в качестве примера приведены расчетные и экспериментальные спектры КО для системы со спиральным каналом круглого сечения диаметром 3,2 мм, заполненным водно-спиртовой смесью. Хорошее совпадение расчета и эксперимента свидетельствует о том, что метод композитной аппроксимации дает верные значения для эффективных диэлектрических проницаемостей указанных структур. Используя указанный метод, проведено теоретическое моделирование, предсказывающее влияние типа жидкости и геометрии структуры на эффективную диэлектрическую проницаемость структур и их коэффициент отражения.

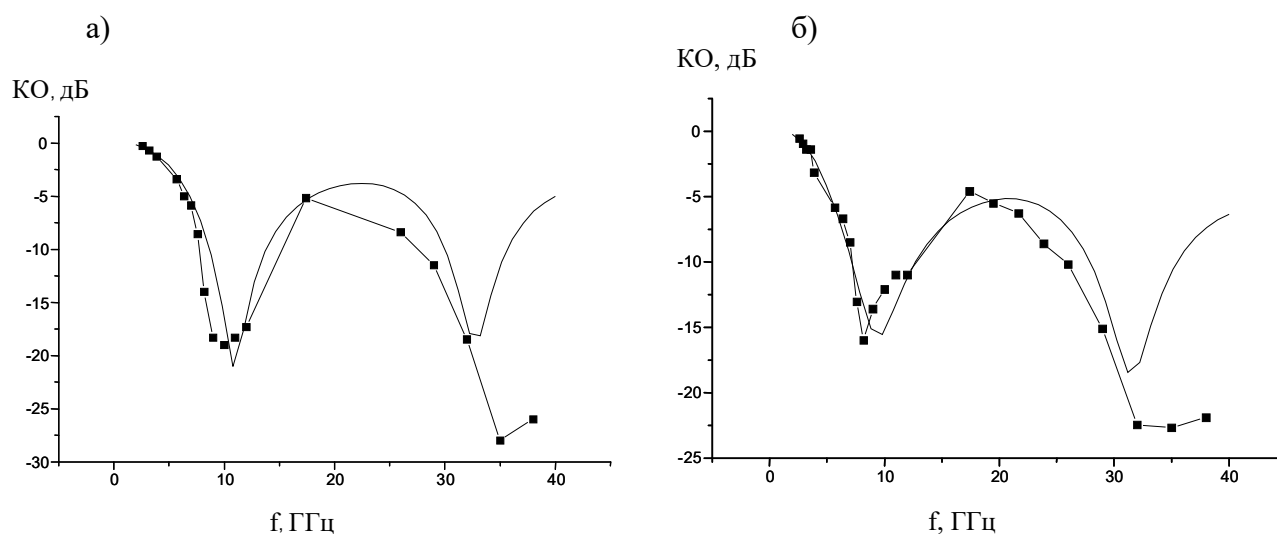


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные коэффициенты отражения для систем со спиральными каналами круглого сечения, заполненными водно-спиртовой смесью. Квадратиками обозначены экспериментальные результаты, сплошной линией - результаты расчетов. Концентрация этанола - а)- 80% об.; б)- 60% об.

г) Заполненные жидкостью пористые ферритовые среды

В работе проведены исследования комплексной диэлектрической проницаемости пористых ферритовых сред, ее зависимости от пористости ферритовой среды, дисперсности и типа феррита, наличия и типа жидкой среды и частоты электромагнитной волны.

Изучена применимость к исследуемым системам различных моделей, используемых обычно в литературе для теоретического анализа диэлектрических свойств композиционных материалов в области высоких частот [10]: Максвелла-Гарнета, Брауна, Лихтенекера, модели эффективной среды. Результаты, полученные с использованием этих моделей лежат между

предельными значениями $(v_1/\varepsilon_1 + v_2/\varepsilon_2)^{-1}$ и $v_1\varepsilon_1 + v_2\varepsilon_2$, называемыми нижней и верхней границами Винера.

Для пористых ферритовых сред, не заполненных жидкостями, или заполненных водой или гептаном не обнаружено зависимости диэлектрических свойств от размера ферритовых частиц. Диэлектрическая проницаемость указанных систем хорошо описывается формулой Брауна:

$$\varepsilon = \left(v_f \sqrt{\varepsilon_2} + (1 - v_f) \sqrt{\varepsilon_1} \right)^2 \quad (5)$$

В случае заполнения пористых ферритовых сред этиловым спиртом и водно-спиртовыми смесями, ε' и ε'' превышают верхнюю границу Винера. Это превышение зависит от частоты, пористости и дисперсности феррита и составляет величину порядка нескольких десятков процентов [10]. Вероятно, оно связано либо с тем, что на поверхности частиц феррита образуется слой жидкости, диэлектрические свойства которого, в силу взаимодействия жидкости и феррита, отличаются от диэлектрических свойств самой жидкости, либо с возможной вытянутостью пор внутри ферритовых частиц. В пользу первого соображения свидетельствует отчетливо выраженная зависимость ε от размера частиц феррита, и, как следствие, от площади суммарной поверхности феррита. С увеличением размера частиц (с уменьшением суммарной поверхности) диэлектрическая проницаемость смеси уменьшается. Величина превышения ε' и ε'' над верхней границей Винера зависит от типа феррита (что, вероятно, связано с различием структуры поверхности и степени вытянутости внутренних пор) и уменьшается с увеличением частоты электромагнитного поля и с уменьшением концентрации этилового спирта в среде, заполняющей поры.

Возможности практического использования рассматриваемых композитов

Как показано выше, использование многокомпонентной матрицы позволяет получать материалы с различными по величине критическими индексами t , или, другими словами, с различной шириной области фазового перехода диэлектрик-проводник. Поскольку отклик электрических свойств композиционных материалов на внешние воздействия (давление, температура, состав атмосферы) зависит от ширины перехода диэлектрик-проводник [2], то на основе систем с многокомпонентной матрицей могут быть разработаны материалы с малой шириной области фазового перехода, для использования в качестве высокочувствительных газовых сенсоров, датчиков давления и температуры.

Введение в полимерную матрицу наряду с электропроводящим еще и сегнетоэлектрического наполнителя приводит к резкому увеличению электропроводности и диэлектрической проницаемости вблизи температуры Кюри сегнетоэлектрика. Поскольку в настоящее время известны сегнетоэлектрики с температурами Кюри от 45 до 150 °С, использование многокомпонентного наполнителя сегнетоэлектрик-проводник позволяет получить материал с электродинамическими свойствами, регулируемые в заданном интервале температур.

В ряде случаев необходимо иметь композиты с определенными частотными зависимостями электропроводности и диэлектрической проницаемости. Так, например, в работе [12] показано, каким условиям должны удовлетворять диэлектрические свойства материалов для создания широкодиапазонных поглотителей электромагнитных волн. Поэтому регулирование спектров ε и σ является важной задачей. Композиты с многокомпонентным наполнителем представляются перспективными объектами исследования, поскольку, как было показано выше, в ряде случаев позволяют варьировать критические индексы x и y , определяющие углы наклона частотных зависимостей электропроводности и диэлектрической проницаемости. С этой же точки зрения перспективны композиты, содержащие наполнитель с собственным процессом диэлектрической релаксации. Исследование описанной выше модельной полимер-

жидкостной системы показало, что использование жидкости с релаксационным процессом близким к дебаевскому позволяет на частотах много больше частоты релаксации получить материалы, удовлетворяющие требованиям, приведенным в [12]. Действительно, как показали эксперименты (см. рис. 5), такие материалы могут служить широкодиапазонными поглотителями электромагнитных волн. Использование заполненных жидкостями пористых магнитных сред дает дополнительные возможности для регулирования спектров электродинамических свойств, а также возможности управления ими за счет изменения температуры и состава жидкости [10-12].

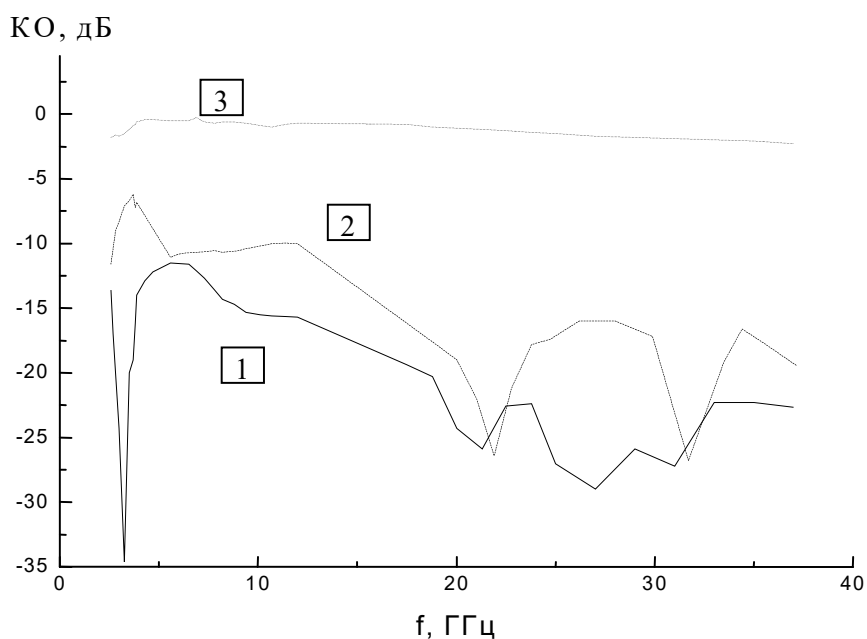


Рис. 5. Частотные зависимости коэффициентов отражения для системы с каналами трапецеидального сечения, заполненными смесью вода + этанол + глюкоза (1), смесью вода+глюкоза (2), без жидкости (3)

Выводы

В работе исследованы электродинамические свойства композитов с несколькими наполнителями различных типов, с многокомпонентной матрицей, или с наполнителем, имеющим собственный процесс диэлектрической релаксации. Показано, что в ряде случаев свойства таких материалов отличаются от свойств композитов с однокомпонентными матрицей и наполнителем. Для композитов с многокомпонентной матрицей возможно варьирование критического индекса электропроводности t , а, следовательно, и ширины области фазового перехода диэлектрик - проводник. На основе таких систем могут быть разработаны материалы с малой шириной области фазового перехода, для использования в качестве высокочувствительных газовых сенсоров, датчиков давления и температуры. Введение в полимерную матрицу наряду с электропроводящим еще и сегнетоэлектрического наполнителя позволяет, при сохранении уровня электропроводности на постоянном токе, регулировать частотные зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости, а также получить материал с электродинамическими свойствами, регулируемые в заданном интервале температур. Использование в качестве одного из компонентов гетерогенной системы вещества с собственным дебаевским процессом диэлектрической релаксации позволяет на частотах много больше частоты релаксации разработать широкодиапазонные поглотители электромагнитных волн [1,13].

Литература

1. И.Н.Н.Трофимов, М.З.Канович, Э.М.Карташов, В.И.Натрусов, А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко, В.И.Соколов, И.Д.Симонов-Емельянов. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005, в 2-х томах, т.1- 456 с., т.2- 344 с.
2. McLachlan D.S., Blaszkiewicz M., and Newnham R.E. Electrical Resistivity of Composites// J.Am.Ceram.Soc., **73** (1990), N8, 2187-2203
3. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: "Наукова думка" (1977)
4. А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко. Электрические свойства и термостабильность трехкомпонентных композитов полимер - титанат бария – сажа. Фундаментальные основы инженерных наук:/ Сб. тр. Международной науч. конф., посв. 90-летию со дня рождения Нобелевского лауреата акад. А.М.Прохорова: Москва, 25-27 окт. 2006 г., Т.2,с.109-116.
5. Tchmutin I.A., Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Ryvkina N.G., Klason C., McQueen D.H. Electrical transport in 0-3 epoxy resin - barium titanate - carbon black polymer composites // T J.Polym.Sci., Part B: Polym.Phys. **36** (1998). pp.
6. Ponomarenko A.T., Dubois P., Tchmutin I.A., Calberg C., Klason C., Shevchenko V.G., Jerome R. Correlation between processing methods and electrical properties of carbon black - filled polymer composites // Extended Abstracts of Int. Conf. On Filled Polymers and Fillers EUROFILLERS 97, Manchester (1997),p. 235-238
7. Song Y., Noh T.W., Lee S.-I. and Gaines J.R. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold // Phys.Rev. **B33** (1986), N2, p.904-908
8. Stroud D., Bergman D.J. Frequency dependence of the polarization catastrophe at a metal-insulator transition and related problems // Phys.Rev. **B25** (1982), p.2061-2064
9. Tchmutin I.A., Shevchenko V.G., Ponomarenko A.T. The Role of Injection Phenomenon in the Formation of Conducting Chains in Particle-Filled Polymer Composites // Abstracts 5th Int. Conf. Composite Interfacec, Gothenburg, Sweden (1994), p.29
10. Ponomarenko A.T., Ryvkina N.G., Tchmutin I.A., Carl Klason, Shevchenko V.G. Computation of electrodynamic properties of structures with liquid components. // Proc. SPIE , **2722** (1996), p.256-265
11. Рывкина Н.Г., Пономаренко А.Т., Чмутин И.А., Травкин В.С. Электрические и магнитные свойства пористых ферритовых сред, заполненных жидкими диэлектриками // Труды V и VI Международной конференции по гиромангнитной и бестоковой электронике. Сборник статей. М.: Издательство МЭИ (1998), с. 236-251
12. Винокурова Т.В. О предельных возможностях однородного поглощающего слоя // Радиотехника и электроника, **19** (1974), №7, с/1516
13. Пономаренко А.Т., Шевченко В.Г. Структура волоконных полимерных композитов и их электродинамические и механические свойства. Фундаментальные основы инженерных наук:/ Сб. тр. Международной науч. конф., посв. 90-летию со дня рождения Нобелевского лауреата акад. А.М.Прохорова: Москва, 25-27 окт. 2006 г., Т.2, с. 103-108.

НОВЫЕ БИКОМПОНЕНТНЫЕ ПОЛИАМИДИМИДНОЙ ПРИРОДЫ АРАМИДНЫЕ НИТИ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭЛАСТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ СРЕДСТВ БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Г.Б.Склярова *, Л.А.Новикова*,
М.В.Шаблыгин**, Е.В.Любегина*

* ОАО «Каменскволокно», ** ГОУ ВПО МГТУ им. А.Н. Косыгина

Согласно последним исследованиям арамидных бронематериалов одной из наиболее энергопоглощающих форм взаимодействия ударника с текстильной бронепреградой является фрикционная составляющая – вытягивание нитей, на которую приходится до 50 % кинетической энергии пули. Одним из путей повышения баллистических свойств мягких бронепакетов при сохранении их минимальной массы является применение тканей на основе высокопрочных нитей, имеющих повышенные эластические свойства. Известно, что арамидные нити, используемые для изготовления баллистических тканей, характеризуются высокими прочностными свойствами, но при этом имеют низкое удлинение. В арамидных полимерных системах существует сильное межмолекулярное взаимодействие посредством водородных связей и π - π электронов бензольных ядер. Электронно-донорная группировка бензамидной связи $C=O$ взаимодействует с протоно-акцепторными $N-H$ связями, молярная концентрация которых соотносится как 3:1 соответственно. Возникает сильное межмолекулярное взаимодействие, которое в значительной мере затрудняет структурно-ориентационные перестройки в процессах получения сверхпрочных нитей. Свойства нитей во многом определяются структурой исходного полимера. Излишняя упорядоченность надмолекулярной структуры полимера в прядильном растворе ограничивает последующую структурную перестройку в свежесформованных волокнах. Известно, что введение в состав макромолекул небольшого количества звеньев другой химической природы на стадии их синтеза приводит к существенным изменениям свойств полимеров. Так, например, с помощью химического модифицирования полимеров можно провести обработку поверхности готовых полимерных волокон для придания им требуемых свойств при сохранении всего комплекса физико-механических свойств исходного полимерного материала, например, повышенной гидрофильности или гидрофобности, способности к окрашиванию, устойчивости к атмосферным воздействиям, антистатических и ряда других свойств, определяющих возможность применения нитей в специфических областях.

Для решения проблемы повышения эластичности арамидных нитей специалистами ОАО «Каменскволокно» и МГТУ им А. Н. Косыгина был проведен ряд исследовательских работ в лабораторных условиях, получены опытные образцы в условиях малотоннажной установки. Удалось ввести модифицирующую кислородсодержащую добавку на основе полиамидкислотной системы на стадии синтеза полимера, получить стабильный прядильный раствор и сформовать арамидную нить с повышенным удлинением при сохранении её прочностных свойств.

В процессах синтеза полиамида выделяющийся хлористый водород способствует реакции имидизации из полиамидокислоты в полиимидную систему за счет разрушения внутримолекулярной водородной связи. Выделяемая при циклизации вода способствует переносу хлористого водорода от амидной группировки к иминной связи мономера, повышая скорость поликонденсации в процессе образования новых полиамидных групп. В процессах волокнообразования и температурных обработок двух компонентных нитей образуется высокоориентированная система полиамид-полиимидной природы с повышенными эластическими свойствами.

Присутствие имидной составляющей фиксируется ИК-спектрами поглощения на пленках и нитях в виде двух полос поглощения в области 1725 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{O}$.

Результаты физико-механических испытаний перемотанной нити с модифицирующей добавкой и для сравнения нити, выпускаемой производством, представлены для наглядности в виде диаграмм. Как видно из представленных результатов, физико-механические свойства нити с модифицирующей добавкой сохраняются на уровне серийной нити и наблюдается возрастание их значений.

Разрушающее напряжение термообработанной двухкомпонентной нити при растяжении в микропластике

Наименование нити	Н, %	σ , кгс/мм ²
Нить мод.	40,1	513
Серийная нить	33,9	490

В таблице обозначено:

Н — величина сухого наноса связующего на нити.

σ — разрушающее напряжение комплексной нити при растяжении в микропластике. Проведение ИК-поляризационных исследований ориентированного состояния арамидной системы с введением дополнительных кислородсодержащих звеньев показали более совершенную ориентационную упорядоченность, которую оценивали по анизотропии ИК поглощения в исследуемом спектральном диапазоне. На основании проведенной работы получены новые двухкомпонентные нити с повышенным удлинением и адгезионными параметрами с эпоксидными связующими. Полученные на их основе тканые полотна выявили перспективность их использования для средств индивидуальной защиты от пулевого и осколочного воздействия.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОЦЕНКИ ДЕФОРМИРУЕМОСТИ НИТЕЙ ИЗ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

П.Ю. Тер-Микаэлян, М.В.Шаблыгин

Нити из жесткоцепных полимеров, в силу своих уникальных физико-механических свойств могут более широко применяться в текстильной промышленности для получения материалов с определенными физико - механическими свойствами. Их применение наряду с другими материалами определяют дальнейшее развитие науки и техники.

Настоящая работа посвящена исследованию нелинейной вязкоупругости арамидных нитей на основе гомо- и сополимерных систем, содержащих пара-мета чередования фенилентереизофталамидных группировок, содержащие бензимидазольные циклы.

Были изучены нити марок СВМ, Русар, Армос, фенилон, поликапрамид при различных условиях нагружения и разработана структурно- механическая модель описания и прогнозирования нелинейной вязкоупругости исследованных объектов.

Исследованы нити Русар-1 (линейная плотность – 60,1 текс, $\varepsilon_p = 3,36\%$, $\sigma_p = 1,17\text{ГПа}$, термообработка при 250°C в течение 40 мин.), нить Русар-2 (линейная плотность – 60,1 текс, $\varepsilon_p = 2,25\%$, $\sigma_p = 2,11\text{ГПа}$, термообработка при 300°C в течение 40 мин.), нить СВМ-1 (линейная плотность – 60,1 текс., $\varepsilon_p = 2,43\%$ $\sigma_p = 1,61\text{ГПа}$, термообработка при 250°C в течение 40 мин.), нить СВМ-2 (линейная плотность – 58,8 текс, $\varepsilon_p = 3,16\%$ $\sigma_p = 1,48\text{ГПа}$), нить Армос (линейная плотность -58.8 текс, $\varepsilon_p = 4,13\%$, $\sigma_p = 0,98\text{ГПа}$), нить фенилон (линейная плотность – 93,5 текс, $\varepsilon_p = 24,1\%$ $\sigma_p = 0,72\text{ГПа}$), капроновая нить (линейная плотность -29 текс, $\varepsilon_p = 12,4\%$, $\sigma_p = 0,72\text{ГПа}$). Исследования релаксации напряжения в нитях и свойства нитей, проявляемых при постоянной скорости перемещения зажимов, проведены на многофункциональной разрывной машине “Инстрон – 1122”. База при испытании нити -100 мм. Испытания на ползучесть проводили на релаксметре деформации. Для исследования арамидов была применена ИК-спектроскопия. Исследования нитей и пленок проведены на Ферье спектрометре ФС -02.

При изучении механических свойств нитей при различных режимах нагружения было проведено и аналитическое описание разработанной механической модели. Исследования образцов были проведены в режиме деформации с постоянной скоростью деформации, в режиме релаксации напряжения и в режиме ползучести при различных температурах испытания.

На рис.1а приведены диаграмма растяжения и зависимость изменения секущего модуля от деформации для нити Русар-1. Величину секущего модуля вычисляли по формуле: $E_c = \sigma / \varepsilon$.

Из приведенных графиков для нити Русар-1 (рис.1а) следует, что диаграмма растяжения в области малых деформаций (до 1%) характеризуется увеличением E_c с возрастанием ε . При деформации 1.1 % зависимость E_c от ε характеризуется наличием максимума. При $\varepsilon > 1.1\%$ величина E_c с ростом ε убывает. Следует отметить, что форма диаграмм растяжения и, соответственно, зависимость изменения E_c от ε для исследованных нитей СВМ-1, Русар-2 и Армос аналогичны форме диаграммы растяжения и зависимости E_c от ε для нити Русар-1. Другой формой характеризуются диаграммы растяжения нити СВМ-2 (рис.1б). Для нее в области деформаций от 0,1% до 1,8% характерно убывание E_c с ростом ε . Если исходить при описании диаграмм растяжения в области малых деформаций из полученного неравенства $E > E_c$ (E -модуль упругости нити), то диаграммы растяжения нитей СВМ-1, Русар и Армос в этой области должны описываться с возрастающим модулем упругости, в то время как диаграммы растяжения нити СВМ-2 характеризуются постоянным либо со слабо возрастающим модулем упругости.

В качестве оценки возможного возрастания модуля упругости может рассматриваться и зависимость текущего модуля от деформации, так как в данном разделе показано, что увеличение и уменьшение текущего модуля для исследованных нитей наблюдается в тех же интервалах деформации, для которых установлено увеличение или уменьшение секущего модуля.

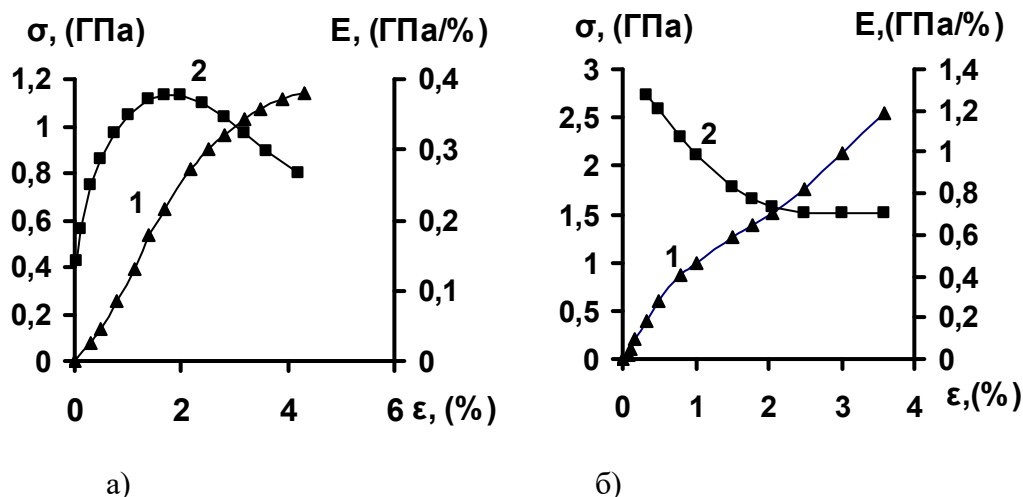


Рис.1. Механические характеристики нитей: а – Русар-1, б - СВМ-2: -▲- - диаграмма растяжения; -■- - изменение секущего модуля E_c от деформации.

Выявленные закономерности, связанные с изменением модуля упругости должны проявиться при описании кривых релаксации напряжения и при описании кривых ползучести

Применение принципа деформационно - временной аналогии для количественного описания релаксации напряжения, предполагает возможность построения обобщенной кривой S - образной формы в координатах $E_p - \ln t$, где E_p - релаксационный модуль. В работе показано, что построение такой кривой для нитей СВМ-1, Русар и Армос не представляется возможным, в силу увеличения модуля упругости в процессе предварительной деформации. Отметим, что анализ зависимостей E_p от времени показал для исследованных нитей, что при любом наперед заданном времени t релаксационный модуль возрастает с увеличением предварительной деформации ϵ , что отличает полученные зависимости от зависимостей для нитей, фрагменты диаграммы растяжения которых, характеризуются уменьшением E_c с увеличением ϵ .

Кривые релаксации напряжения для исследованных нитей СВМ-1, Русар и Армос, во временном интервале от 0,01 до 10 мин., перестроенные в координатах $\lg \sigma - \lg t$ образуют семейство прямых (рис.2). Анализ аналитического описания полученного семейства кривых релаксации напряжения степенными функциями вида $\sigma = At^k$ показал, что A и k зависят от уровня предварительной деформации ϵ_0 , что указывает на изменение упругих и вязких характеристик нитей в основном на предварительной стадии деформации.

Также показано, что для описания кривых ползучести нитей СВМ-1, Русар и Армос не применим принцип напряженно-временной аналогии.

Кривые ползучести нитей СВМ-1, Русар и Армос, перестроенные в координатах $\lg \epsilon - \lg t$, во временном интервале 0,01 до 10 мин., образуют семейство прямых с различными угловыми коэффициентами и описываются функциями $\epsilon = Bt^m$, где $B = B(\sigma)$, $m = m(\sigma)$, σ - заданное напряжение при ползучести, что позволяет сделать вывод, что изменение упругих и вязких характеристик нитей в основном происходит при временах меньше 0,01 мин.

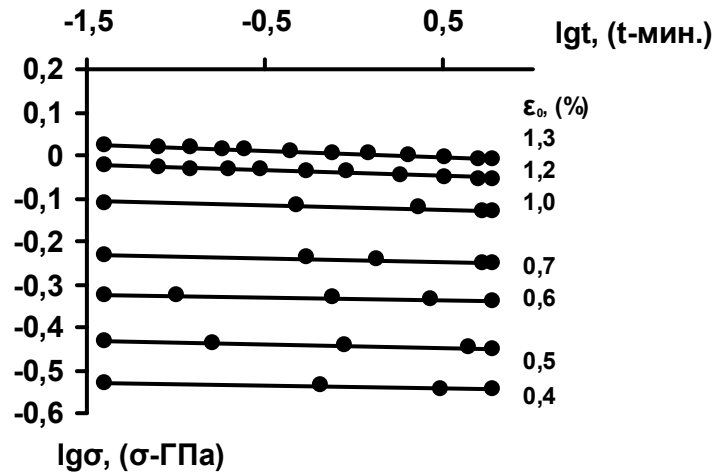


Рис.2. Зависимости $\lg \sigma$ от $\lg t$ при различных значений предварительных деформаций $\varepsilon = \varepsilon_0$ для нити Русар-2: -●- - эксперимент, — расчет.

Для нитей ряда СВМ-1, Русар-1, Русар-2 и Армос установлена взаимосвязь между максимальным значением сечущего и текущего модуля с разрывной прочностью, определенной по диаграмме растяжения.

Установленные зависимости для описания кривых релаксации напряжения и кривых ползучести должны следовать из математического описания предлагаемой модели для описания вязкоупругости исследуемых нитей.

На рис.3 приведена механическая модель для описания вязкоупругости исследованных нитей. Упругий элемент 1 (модуль упругости E_1) моделирует упругую деформацию. Параллельно соединенные упругий элемент 2 (модуль упругости E_2) и вязкий элемент 3 моделируют высокоэластическую деформацию.

Дифференциальное уравнение модели представим в виде:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} + \frac{E_2 \varepsilon}{\eta} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma}{dt} + \left(1 + \frac{E_2}{E_1}\right) \frac{\sigma}{\eta}, \quad (1)$$

где σ - напряжение, ε - деформация, $\varepsilon_y = \frac{\sigma}{E_1}$ - упругая деформация, ε_b - высокоэластическая деформация E_1 и E_2 - упругие характеристики модели, t - текущее время, η - коэффициент вязкости.

Рис.3. Механическая модель

Из математического описания трехэлементной механической модели (1) при

$$\eta = E_2 k \tau_p \left(1 + \frac{t}{\tau_p}\right)^{\frac{1}{k}+1} \quad (\tau_p - \text{время релаксации, } k - \text{постоянная, } k \gg 1) \text{ и } E_1 = E_2 \text{ получено}$$

следующее уравнение для описания релаксации напряжения нитей СВМ-1, Русар и Армос в изотермических условиях (уравнение (2) и уравнение для описания ползучести нитей (уравнение (3)):

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 + \frac{t}{\tau_p} \right)^{-\frac{1}{k}}, \quad (2)$$

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma}{E_1} \left[2 - \left(1 + \frac{t}{\tau_p} \right)^{-\frac{1}{k}} \right]. \quad (3)$$

Параметр k , входящий в уравнение (2) определялся графоаналитическим методом с применением уравнения $\ln \sigma = -\frac{1}{k} \ln t + \frac{1}{k} \ln \tau_p + \ln \sigma_0$, которое выводится из уравнения (2) в приближении $t/\tau_p \gg 1$. После определения параметра k при известном значении σ_0 вычисляется значение τ_p с применением формулы $\tau_p = t / \left(\left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^k - 1 \right)$, которая также выводится из уравнения (2).

При сопоставлении экспериментальных кривых релаксации напряжения нити Русар-1 с расчетными кривыми, полученными с применением уравнений (2), наблюдается их хорошее совмещение (рис.2). Аналогичное совмещение наблюдается при сопоставлении расчетных и экспериментальных кривых релаксации напряжения для нитей СВМ-1, Русар-2 и Армос. При сопоставлении экспериментальных и расчетных кривых ползучести, полученных с применением уравнения (3), также наблюдается их хорошее совмещение.

При сопоставлении экспериментальных кривых релаксации напряжения нити Русар-1 с расчетными кривыми, полученными с применением уравнений (2), наблюдается их хорошее совмещение (рис.2). Аналогичное совмещение наблюдается при сопоставлении расчетных и экспериментальных кривых релаксации напряжения для нитей СВМ-1, Русар-2 и Армос. При сопоставлении экспериментальных и расчетных кривых ползучести, полученных с применением уравнения (3), также наблюдается их хорошее совмещение.

Показано, что в пределах одной кривой релаксации напряжения параметр k и время релаксации τ_p являются постоянными. Однако при применении уравнения (2) для описания семейства кривых релаксации напряжения возникает вопрос об установлении зависимости параметра k и времени релаксации τ_p от уровня предварительной деформации ε_0 . С учетом этого важного результата в уравнение (2) и (3) вводятся зависимости $k = k(\varepsilon_0)$ и $\tau_p = \tau_p(\varepsilon_0)$. Аналогичные зависимости для k и τ_p введены и в уравнение (3).

Для описания ползучести нити СВМ-2, диаграммы растяжения которых в области сравнительно малых деформаций характеризуются уменьшением секущего модуля с увеличением деформации (рис.1б), из уравнения (1) при

$$\eta = 0.5 E_2 \pi k^{-1} t^{1-k} \tau^k(\sigma, T) \left[1 + \left(\frac{t}{\tau(\sigma, T)} \right)^{2k} \right] \left[1 - \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{t}{\tau(\sigma, T)} \right) \right]^k \text{ получено уравнение}$$

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_1 + \varepsilon_\infty \frac{2}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{t}{\tau(\sigma, T)} \right]^k, \quad (4)$$

где $\varepsilon_1 = \sigma/E_1$, $\varepsilon_\infty = \sigma/E_2$, $\tau(\sigma, T)$ -время запаздывания.

Упругие характеристики E_1 , E_2 , параметр k и время запаздывания τ , входящие в уравнение (4), определяли с применением принципа температурно-временной аналогии в интервале температур 20-200 С⁰ при различных нагрузках. Показано, что с увеличением температуры и напряжения время запаздывания уменьшается в исследованном временном интервале, в то время как E_1, E_2 и k не изменяются.

Для описания ползучести нити фенилон, диаграммы растяжения которых во всей области деформации характеризуются уменьшением секущего модуля с увеличением деформации, применялась гипотеза о подобии изохронных кривых ползучести. Уравнение для описания ползучести получено из уравнения (1).

Следует отметить, что анализ форм кривых диаграмм растяжения для исследованных нитей позволяет определить, какой из изложенных выше методик следует использовать для описания кривых релаксации напряжения и ползучести.

Для интерпретации полученных результатов связанных с изменением модуля упругости при деформации нити, на надмолекулярном уровне для ориентированных аморфно-кристаллических полимеров СВМ, Русар и Армос, предположили наличие дисперсии длин проходных цепочек в аморфной области, соединяющие соседние кристаллиты, которые моделируются пружинами (упругими элементами).

В интервале деформаций нити СВМ-1 от 0,1% до 1,1% (рис.5а), нити Русар-2 от 0,1% до 0,8%, нити Русар-1 от 0,1% до 0,9%, нити Армос от 0,1% до 1%, пружины деформируются последовательно. Сначала деформируется пружина 1, затем пружина 2 и т.д. Таким образом, моделируется деформация проходных цепочек несущих нагрузку, приводящих к увеличению модуля упругости нити. В области деформаций от 1,1% до 2,2% для нитей СВМ-1 (рис.5а), Русар и Армос (область постоянства модуля упругости или слабого его увеличения) все пружины от пружины 1 до пружины n растягиваются одновременно.

Другим фактором, влияющим на увеличении модуля упругости нити, является перераспределение и возрастание числа водородных связей (исследование с применением ИК-спектроскопии) с одновременным переходом цис-конформеров в более жесткий транс – зигзаг в аморфной области полимера. Следует отметить, что перераспределение и увеличение числа водородных связей для нити СВМ-1 в области деформаций характеризующихся увеличением модуля упругости и увеличением податливости (интервал деформаций от 1,1% до 2,2%) может привести к дополнительной ориентации макромолекул в аморфных областях полимера.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных и теоретических уравнений описания кривых релаксации напряжения, кривых ползучести и диаграмм растяжения нитей Русар, Армос и СВМ-2, разработаны методики прогнозирования вязкоупругих свойств перечисленных нитей по диаграммам растяжения и по кривым релаксации напряжения.

УДК 538.214

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ В КАРБОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Г.Ю.Юрков, А.С.Фионов, В.М.Бузник

ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова
Российской академии наук

Нанокompозиты на основе полимеров, содержащих наночастицы, обладают рядом интересных магнитных и электрофизических свойств, как с фундаментальной, так и с

прикладной точки зрения. По функциональному назначению композиты условно подразделяются на конструкционные, изоляционные, магнитоэлектрические, отдельно следует выделить класс материалов для обеспечения электромагнитной совместимости – радиопрозрачные, радиопоглощающие и экранирующие. Благодаря совокупности своих свойств композиционные материалы на основе металлсодержащих наночастиц в полимерной матрице являются перспективными для применения в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения. Применение таких композиционных материалов в микроволновой аппаратуре в качестве распределенных нелинейных элементов (заполнение волноводных трактов и резонаторов, тонкопленочное покрытие, электромагнитные экраны и т.д.) позволит разработать целый ряд новых устройств для преобразования электромагнитных сигналов и элементы активной стелс-технологии.

Целью настоящей работы является создание новых композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления (ПЭВД), полипропилена (ПП), полиамида (ПА), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и др., для применения в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения.

В рамках настоящей работы было показано, что использование метода термического разложения металлсодержащих соединений в раствор-расплаве ПЭВД, на поверхности микрогранул ПТФЭ и др. матриц позволяет синтезировать нанокompозиты с функциональными (электрические, магнитные и электромагнитные) свойствами которых можно легко управлять посредством изменения состава, структуры, размера и концентрации наночастиц в полимерной матрице, могут найти применение при разработке микроволновой аппаратуры нового поколения и модернизации широкого круга радиоэлектронных устройств: аттенуаторов, эквивалентных нагрузок, фильтров мод и гармоник радиосигнала, для обеспечения эффективной защиты биообъектов от электромагнитного излучения, а также при решении задач помехозащищенности, электромагнитной совместимости и формирования адаптивных характеристик радиоэлектронной аппаратуры.

Композиционные наноматериалы, полученные в данной работе, могут быть модельными системами для создания новых электродинамических сред и метаматериалов с необычными электромагнитными характеристиками (туннельный характер электронной проводимости, квантово-механическое взаимодействие с электромагнитным излучением, нелинейные свойства, возможность реализации отрицательных значений диэлектрической и магнитной проницаемостей и др.), которые могут быть использованы при разработке устройств, работающих на новых физических принципах, используя особенности наноразмерного состояния вещества.

Необходимо отметить, что выбранный метод синтеза позволяет получать образцы композиционных материалов в виде порошков. Для исследования электрических, магнитных и электромагнитных свойств синтезированных композиционных материалов из полученных порошков изготавливались образцы в форме таблеток.

На рис. 1-а представлен характерный вид зависимости сопротивления образца от времени выдержки под напряжением на примере образца $Fe-03$ ($C_{Fe} = 20$ масс. %), синтезированного из формиата железа (III), а также вольтамперная характеристика (ВАХ) этого образца при напряжениях 100...1000 В (рис. 1-б) в логарифмических координатах.

Зависимости, представленные на рис. 1-а (кривые 1 и 2), характерны для полимерных диэлектриков с ионным механизмом электропроводности. Согласно литературным данным при достаточной концентрации наночастиц и напряженности приложенного электрического поля в дисперсно-наполненном композиционном материале может возникать туннельная электронная проводимость. Наличие такого механизма электропроводности при напряженностях поля выше 1 МВ/м в образце $Fe-03$ подтверждается наличием линейного участка на ВАХ.

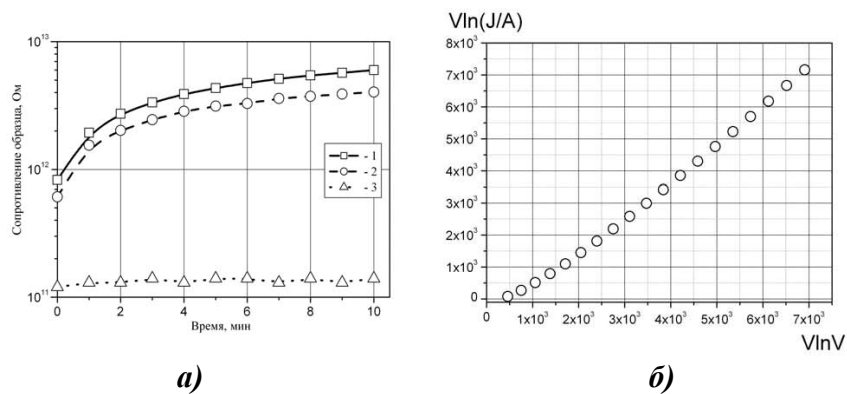


Рис. 1. Зависимость сопротивления образца Fe-03 от времени при различных рабочих напряжениях (а): 1 – 10 В; 2 – 100 В; 3 – 1000 В; и ВАХ образца (б).

Исследования электропроводности, выполненные с образцами композитов на основе Mo-, Re-, Pb-, Vi-содержащих наночастиц, а также наночастиц состава CeO_2 и CdS показали, что такие композиты сохраняют высокие значения ρV ($\approx 10^{12} \dots 10^{14}$ Ом·м) для всех синтезированных концентраций.

В работе удалось получить блочные образцы композитов на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц с низкими значениями ρV ($\approx 10^2$ Ом·м). Эти образцы были получены термическим разложением формиатов ($C_{Fe} = C_{Co} = 30$ масс.%), они содержат относительно крупные наночастицы ($d_{cp} \approx 8$ нм) с выраженным металлическим ядром. Такие значения электропроводности характерны для материалов, имеющих гранулированную структуру с плохим контактом между гранулами, имеющими собственную электронную проводимость, что может иметь место и в полиэтилене, содержащем наночастицы Fe и Co с относительно высокой концентрацией металла. Существует предположение, что в материалах такой структуры может быть реализована высокотемпературная сверхпроводимость, кроме того, они перспективны для разработки нелинейных компонентов СВЧ диапазона.

Исследования ϵ показали, что введение наночастиц в матрицу ПЭВД в большинстве случаев приводит к ее увеличению (в диапазоне 2.3...19). При этом наблюдается возрастание ϵ при увеличении концентрации металлсодержащей компоненты. Зависимость ϵ от концентрации при $C \approx 1 \dots 10$ масс. % выражена слабо, что может быть связано с особенностями перестройки структуры полимерной матрицы при введении в нее металлсодержащих наночастиц.

Характерная концентрационная зависимость ϵ на трех частотах (1 кГц, 1 МГц и 1 ГГц) представлена на рис. 2 (для композита на основе наночастиц феррита никеля), ав табл. 1 продемонстрировано, как технологические режимы, состав и структура композиционных материалов могут влиять на величину ϵ . Исследования диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе железосодержащих наночастиц, выполненные методом коаксиального резонатора на частоте 1 ГГц и методом измерительной линии в диапазоне частот 20...53 ГГц, показали, что увеличенные относительно ненаполненной матрицы значения ϵ сохраняются. Это означает, что в области высоких и сверхвысоких частот основной вклад в диэлектрическую проницаемость композиционных материалов на основе неполярной полиэтиленовой матрицы дает электронная поляризация. При этом композиционные материалы с высоким ρV характеризуются средним уровнем диэлектрических потерь ($tg\delta \approx 0.002 \dots 0.03$).

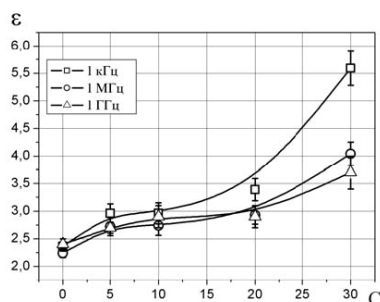


Рис. 2. Зависимость ϵ от концентрации для композиционного наноматериала на основе наночастиц NiFe_2O_4 на частотах: 1 – 1 кГц; 2 - 1 МГц; 3 - 1 ГГц.

Исследования магнитных свойств композиционных материалов, содержащих ферромагнитные (Fe, Co и NiFe_2O_4), а также немагнитные наночастицы были выполнены соответственно методом вибрационного магнитометра и методом Фарадея.

На рис. 3 представлены петли гистерезиса образцов, содержащего 5 масс.% Co в полиэтиленовой и политетрафторэтиленовой матрице. Наблюдаемые полевые гистерезисы свидетельствует о том, что система наноразмерных магнитных частиц Co в образце находится в состоянии блокировки при всех температурах. Следовательно, температура блокировки для этого типа образцов лежит выше комнатной. При охлаждении коэрцитивная сила возрастает, достигая ~ 1 кЭ. Обращает на себя внимание большая величина намагниченности на атом – при 295 К она составляет в поле 4.5 кЭ $1.05 \mu\text{В/атом}$, а при 4.2 Кв поле 4 кЭ $1.93 \mu\text{В/атом}$, в то время как намагниченность насыщения металлического Co при 4.2 Кравна $1.7 \mu\text{В/атом}$.

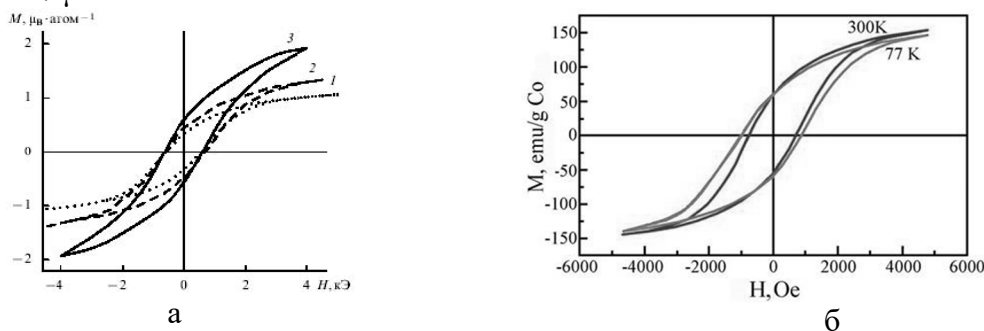


Рис. 3. Экспериментальные петли гистерезиса образцов, содержащего 5 масс. % Co в матрице ПЭВД (а) и ПТФЭ (б), измеренные при разных температурах.

Таким образом, в композиционных материалах на основе Co-содержащих наночастиц наблюдается завышенный магнитный момент кобальта по сравнению со значением для объемного материала. Причиной этого, вероятно, заключается в том, что ядро и оболочка частицы имеют разный состав. Характерное изменение магнитных характеристик композиций проявляется и при смене полимерной матрицы (рис. 3).

При исследовании магнитных характеристик композиционных материалов на основе немагнитных наночастиц (Mo-, Bi-, Pb-, Cu-, Re-содержащих, а также наночастиц состава CdS и CeO_2) в матрице ПЭВД было обнаружено, что введение в ПЭВД Mo- и Cu-содержащих наночастиц и наночастиц CdS и CeO_2 приводит к уменьшению $\chi_{\text{уд}}$ матрицы, причем в случае образцов с наночастицами состава CeO_2 установлена концентрационная зависимость такого уменьшения.

В работе получены результаты исследования коэффициентов отражения R, ослабления A и потерь L образцов композиционных наноматериалов в СВЧ диапазоне. Целью этих исследований было изучить возможности применения полученных композиционных материалов в задачах электромагнитной совместимости, помехозащиты, радиомаскировки и защиты биологических объектов от электромагнитного излучения.

При измерениях был использован квазиоптический метод, который основан на измерении коэффициентов отражения и ослабления мощности электромагнитной волны в тракте, содержащем исследуемый образец, с помощью направленных ответвителей. Большая

часть измерений была выполнена на фиксированной частоте 30 ГГц с применением рупорной измерительной ячейки. При исследовании характеристик ослабления и отражения образцов полимерных композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц было обнаружено, что кобальтсодержащий композиционный материал с концентрацией 30 масс.%, синтезированный из $\text{Co}(\text{HCOO})_2$, обладает наиболее оптимальным среди исследованных образцов соотношением А и R.

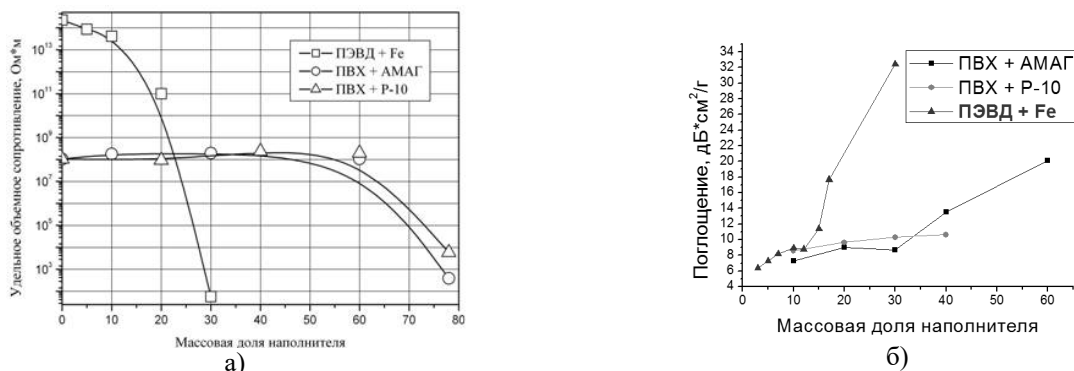


Рис. 4. Зависимость величины поглощения ЭМИ частотой 30 ГГц от массовой доли наполнителя для наших образцов и используемых образцов (а); удельного объемного сопротивления от массовой доли наполнителя (б).

На рис.4 приведено графическое сравнение экранирующих свойств композитов на основе Fe-содержащих наночастиц в матрице ПЭВД с материалами на основе поливинилхлорида (ПВХ) и металлосодержащих неорганических наполнителей. Исследования показали, что в нанокompозитах на основе ПЭВД значения $K_{осл} > 20$ дБ/см достигаются при меньших концентрациях наполнителя, при этом композиты на основе ПЭВД имеют меньший удельный вес, более экологичны при переработке и утилизации

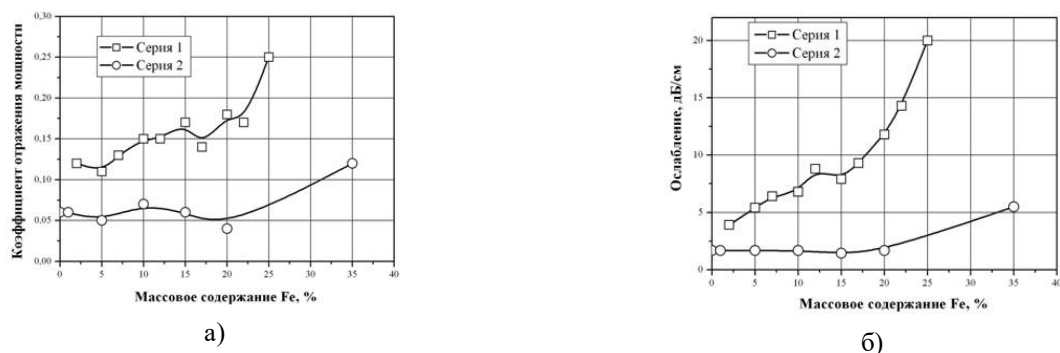


Рис. 5. Зависимость коэффициентов отражения (а) и ослабления (б) мощности ЭМВ излучения от массовой концентрации железа в нанокompозите.

Сравнение коэффициентов ослабления и отражения ЭМВ на частоте 30 ГГц для двух серий нанокompозитов (с металлическим ядром и без него) позволяет выявить различие механизмов поглощения мощности ЭМВ в этих материалах (рис.5). Коэффициенты ослабления и отражения для образцов (серия 2), не имеющих металлического ядра, слабо отличаются от значений для чистого ПЭВД. Для наноматериалов, содержащих «core-shell» наночастицы с металлическим ядром α -железа (серия 1) характерен монотонный рост коэффициента ослабления, что свидетельствует о наличии дополнительных механизмов поглощения. Такими механизмами являются потери на перемагничивание и кольцевые токи в металлическом ядре наночастиц.

На рис. 6 представлены сводные результаты исследований характеристик ослабления и отражения двухслойных комбинаций образцов композиционных материалов на основе металлосодержащих наночастиц на частоте 30 ГГц. Объекты испытаний представляли собой

двухслойную комбинацию таблеток. Базовым образцом во всех комбинациях являлся образец *Co-03*, на который со стороны генератора был наложен образец другого состава.

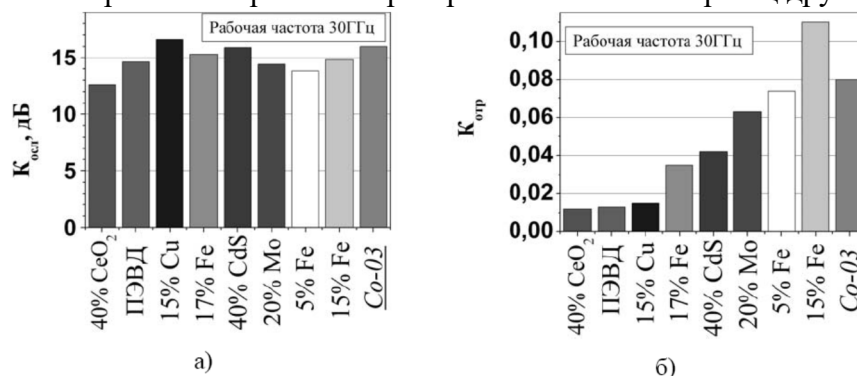


Рис. 6. Коэффициент ослабления (а) и отражения (б) двухслойных комбинаций образцов композиционных материалов на основе металлсодержащих наночастиц.

Крайний правый столбик на диаграммах дает величины ослабления и отражения для одиночного образца *Co-03*. Остальные столбики дают значения ослабления и отражения для двухслойных комбинаций, в которых слой указанного на диаграмме состава обращен в сторону генератора. Из представленных данных можно сделать вывод, что ослабление двухслойных комбинаций определяется базовым (поглощающим, экранирующим) слоем, а отражение – слоем, обращенным в сторону генератора (согласующим, радиопрозрачным).

ВЫВОДЫ

1. Получен широкий набор композиционных материалов на основе гомо- и гетерометаллических наночастиц, стабилизированных различными типами полимерных матриц, используя метод термического разложения металлсодержащих соединений. Отработаны технологические режимы изготовления изделий из синтезированных композитов на основе.

2. С использованием физико-химических методов (ПЭМ, РФА, ЭПР, мессбауэровская, рентгеноэмиссионная и EXAFS-спектроскопии и др.) установлен размер, состав, структура и характер взаимодействия наночастиц с полимерной матрицей. Показано, что наночастицы в ряде случаев имеют сложный состав (наряду с металлическим ядром присутствует оксидная, фторидная и карбидная компоненты). Установлено, что варьирование технологических параметров синтеза (температура, природа прекурсора и растворителя) оказывает влияние на размер и состав образующихся частиц.

3. Показано, что созданные композиты обладают изменяющимися в широких пределах и зависящими от размера, состава и концентрации наночастиц в полимерной матрице значениями удельного объемного сопротивления ρ_V (от 10^2 до 10^{14} Ом·м), относительной диэлектрической проницаемости ϵ (2.3...19) в широком диапазоне частот, коэффициентов отражения R (0.01...0.61), ослабления A (0.1...16 дБ) и потерь L (0...0.9) мощности СВЧ излучения при толщине слоя материала 1...3 мм и плотности 1...1.5 г/см³. Подтвержден туннельный механизм электропроводности таких композиционных материалов при концентрациях металлсодержащей компоненты 20 масс. % и выше.

4. Получены магнитотвердые магнитоэлектрические материалы на основе Fe-и Co-содержащих наночастиц и матрицы ПЭВД, характеризующиеся высокими значениями коэрцитивной силы (до 1050 Э), магнитной анизотропии (до $6 \cdot 10^6$ Дж/м³) и намагниченности насыщения (до 1.93 μ В/атом).

5. Показано, что в диапазоне частот от 1 МГц до 50 ГГц величина ϵ существенно не меняется, а коэффициенты отражения (R), ослабления (A) и потерь (L) составляют соответственно 0.01...0.61, 0.1...20 дБ и 0...0.9 и зависят от природы и состава наночастиц.

6. На основе анализа полученных результатов композиционные наноматериалы на основе Fe-и Co-содержащих наночастиц и наночастиц NiFe₂O₄ в матрице ПЭВД могут быть

использованы в качестве радиопоглощающих или экранирующих материалов с $L = 0.4 \dots 0.9$, $R = 0.03 \dots 0.61$, $A = 5 \dots 16$ дБ, а материалы на основе Mo-, Pb-, Bi-, Re-, Fe-содержащих наночастиц и наночастиц CeO_2 и CdS - в качестве радиопрозрачных или согласующих с $L = 0 \dots 0.1$, $R = 0.01 \dots 0.12$, $A = 0 \dots 2$ дБ.

УДК 546.711

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В МОДИФИКАЦИИ НАТУРАЛЬНЫХ ТКАНЕЙ

М.И. Бирюкова¹, Г.Ю.Юрков¹, Ю.А. Миргород²

¹ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН,

²Юго-западный государственный университет

Перспективными направлениями развития текстильной промышленности является производство нановолокон и заключительная отделка текстильных изделий наноразмерными наполнителями и модификаторами в виде наноэмульсий и нанодисперсий. При этом материалам могут придаваться такие свойства, как водо- и маслостойкость, пониженная горючесть, противозагрязняемость, мягкость, антистатический, антибактериальный антигрибковый эффекты, термостойкость, формоустойчивость и другие [1].

Для модификации волокон наночастицы можно использовать непосредственно в виде порошков, дисперсий или растворов. При модификации жидкофазных материалов растворы наночастиц вносятся в виде малой добавки к различным композициям (лакокрасочным материалам, косметике, растворам полимеров и др.). Для модификации твердых материалов наночастицы наносятся путем адсорбции из раствора на различные твердые подложки (ткани, углеродные материалы, окись алюминия, силикагель). Установлено, что, как растворы наночастиц, так и модифицированные ими материалы обладают высокими антимикробными, каталитическими или иными полезными свойствами. Приводятся примеры результатов экспериментов и испытаний, иллюстрирующих биологическое действие наночастиц серебра на объектах разного уровня организации, а также каталитические свойства наночастиц серебра, меди, кобальта и никеля [1, 2]. Наночастицы меди получали сонохимическим методом [3], в обратных микроэмульсиях [4], в полимерах [5, 6], с использованием наноразмерных порошков меди создаются высокоселективные катализаторы [7], смазочные материалы с улучшенными трибологическими характеристиками [4], материалы медицинского назначения: имплантаты, системы для доставки лекарств, антибактериальные покрытия для приборов и противомикробные упаковки [7, 9].

Натуральные волокнистые материалы (целлюлозные и льняные) не защищены от воздействия микроорганизмов и окружающей среды, состояние которой в настоящее время ухудшается, поэтому создание материалов с антибактериальными и антигрибковыми свойствами является актуальной задачей, частично решаемая в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Для выполнения представляемой работы в качестве реагентов использовали $CuCl_2$, NaOH квалификации «хч», амфифил N-цетилпиридиний хлорид (ЦПХ), гидразингидрат, лимонная кислота фирмы Fluka. Для покрытия наночастицами меди использовали хлопчатобумажную ткань типа ситца.

Видимый спектр медьсодержащей водной дисперсии, которой модифицировалась ткань, регистрировали на спектрофотометре «Лямбда 3» фирмы Perkin-Elmer.

Рентгеновскую дифрактограмму медьсодержащего наноразмерного порошка, выделенного из коллоида, записывали на рентгеновском дифрактометре Дрон-4.

Для определения размеров частиц в образующейся дисперсии использовали просвечивающую электронную микроскопию. Исследование проводили с применением просвечивающего микроскопа JEOL JEM 1011, при ускоряющем напряжении 80 кВ. Изучаемая дисперсия наносилась на медную сетку, покрытую последовательно поливинилформалем и углеродом.

Топографический и элементный анализ ткани, модифицированной наночастицами меди, были выполнены на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6380LA с энергодисперсионным спектрометром для микроанализа поверхности JEOL JED-2300.

Спектры поглощения $\mu(E)$ обрабатывались по стандартной процедуре. Фурье-анализ EXAFS-функций, $k^2\chi(k)$, для исследованных образцов и эталона из медной фольги проводили в интервале волновых чисел $k = 2.64 \text{ \AA}^{-1} - 11.97 \text{ \AA}^{-1}$. Необходимые для процедуры фитинга амплитуды рассеяния и фазовые сдвиги были рассчитаны с помощью программы FEFF7 по структурным данным для металлической меди. При фитинге координационное число $N=12$ и $S_0^2 = 0.8$ были фиксированы.

Запись спектров ЭПР проводились нами на спектрометре ЭПР X-диапазона Varian E-4 при комнатной температуре.

Наночастицы меди получали восстановлением ионов меди в мицеллярном водном растворе амфифила ЦПХ гидразином. Для сдвига равновесия мицеллы в гидратное состояние использовали добавку лимонной кислоты. К 10 мл 2 М водного раствора гидразина $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, содержащего 0.0006 М лимонной кислоты и 0.006 М ЦПХ добавляли 10 мл 0.02 М CuCl_2 , содержащего 0.0006 М лимонной кислоты и 0.006 М ЦПХ при интенсивном перемешивании и комнатной температуре. В течение всего эксперимента через реакционную смесь пропускали азот во избежание окисления получаемых наночастиц меди. Реакция происходит за 2.5 часа. Получали 20 мл коллоидной дисперсии темно-красного цвета.

Оптический спектр свежеприготовленной водной дисперсии наночастиц меди имеет полосу поглощения с максимумом 570 нм. В соответствии с литературными данными [2] полоса поглощения соответствует поверхностному плазмонному резонансу наночастиц меди. Со временем дисперсия мутнеет, указывая на быструю агрегацию наночастиц.

Одновременно дисперсию наночастиц исследовали при помощи просвечивающей электронной микроскопии (рис.1).

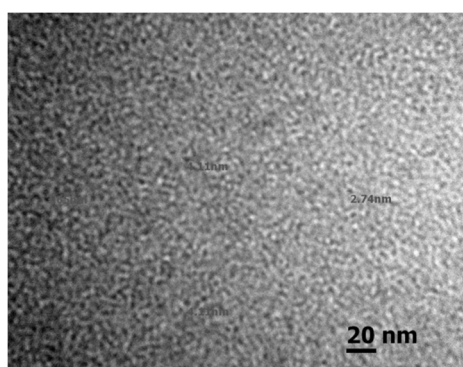


Рис. 1. ПЭМ изображение дисперсии наночастиц меди

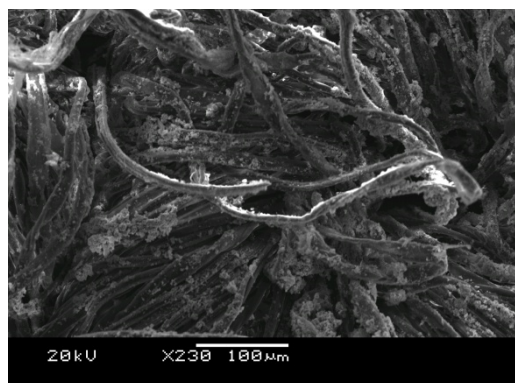
Согласно фотографии ПЭМ (рис. 1), изучаемые наночастицы меди в коллоиде имеют размер 1-3 нм.

Для исследования состава частиц с помощью рентгенофазового анализа коллоидный раствор, содержащий частицы меди центрифугировали и выделяли из него осадок, который сушили под вакуумом. На дифрактограмме медьсодержащего образца присутствовали, уширенные дифракционные максимумы при углах 2θ : 43.4; 52.0; 76.4, что подтверждает наличие металлической меди в образце (JCPDS 4-0836).

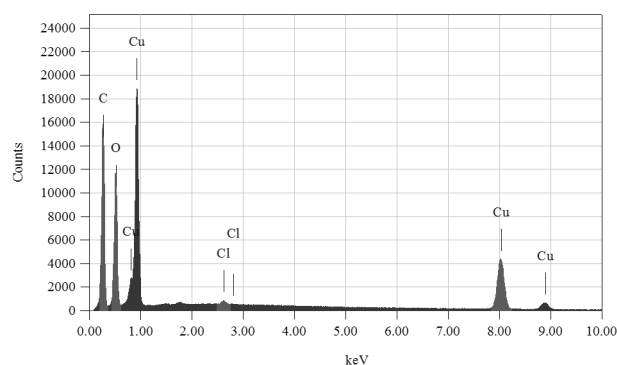
В работе были получены спектры Cu K-края поглощения $\mu(E)$ и модули Фурье преобразования (МФП) EXAFS -спектров исследуемого нанокompозита, а также металлической меди, как образца сравнения. В спектрах $\mu(E)$ полученного композиционного материала, медьсодержащие наночастицы и металлической меди проявляются одни и те же особенности. Наблюдается только небольшое уменьшение амплитуды и протяженности EXAFS - сигнала для композиционного материала по сравнению с аналогичными характеристиками для металлической меди. Данные о структуре ближайшего окружения атомов меди в наночастицах получены из МФП EXAFS-спектров. В МФП синтезированных наночастиц повторяются при одинаковых r все особенности, характерные для МФП металлической меди. Основным максимум МФП соответствует проявлению координационной сферы связи металл-металл с $R = 2.55 \text{ \AA}$ ($R = r + \alpha$, где $r = 2.26 \text{ \AA}$ $\alpha = 0.3 \text{ \AA}$). Нетрудно заметить, что широкие последующие максимумы на МФП металлической меди также имеют место и на МФП порошка, полученного при высушивании наночастиц. Таким образом, ближайшее окружение атомов меди в наночастицах аналогично окружению в металлической меди. Установлено, что межатомные расстояния в наночастицах образца и металлической меди совпадают. Величина фактора Дебая-Валлера увеличивается при переходе от металлической меди к полученным наночастицам в 1.3 раза, что свидетельствует об увеличении разупорядоченности в синтезированных наночастицах по сравнению с металлической медью. Об этом также свидетельствует неточное соответствие положений максимумов МФП в исследуемом образце и металлической меди при больших значениях r ($r = 3.44 \text{ \AA}$ и $r = 4.20 \text{ \AA}$). Следовательно, образец представляет собой материал, состоящий из наночастиц меди, строение которых в основных чертах аналогично строению металлической меди.

Получение хлопчатобумажной ткани, модифицированной наночастицами меди, осуществлялось путем восстановления ионов меди на поверхности целлюлозной. Образцы ткани пропитывают водным раствором, содержащем 0.08 г/мл хлорида меди (II) и 0.01 г/мл ЦПХ. Затем к этому раствору с образцами пропитанной ткани добавляли порциями равный объем 9% гидразингидрата. Реакция восстановления протекает бурно, после завершения реакции раствор подщелачивали 50 % раствором гидроксида натрия до pH 10.

Восстановление ионов меди с образованием наночастиц меди при температуре 40°C происходит по схеме: $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{N-NH}_2 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu} + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$. Щелочная среда необходима для улучшения восстанавливающих свойств гидразингидрата. Кроме того, она нужна для получения гидроксида меди, благодаря которому наночастицы меди закрепляются на волокне ковалентными и координационными связями. Ковалентные и координационные связи с ионами меди, адсорбированными на поверхности наночастиц, соединяют целлюлозную матрицу и наночастицы в единое целое.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотография РЭМ ткани, модифицированной медью(а), и энергодисперсионный спектр этой ткани (б).

На рис. 2а приведена микрофотография ткани, модифицированной вышеописанным методом полученные методом РЭМ. Отчетливо видны филаменты нитей ткани, на которых присутствуют конгломераты наночастиц меди. Таким образом, в ткани медь распределяется двояким образом: в виде наночастиц, связанных с фрагментами макромолекул, с одной стороны, и в виде конгломератов наночастиц на поверхности филамент нитей – с другой. Данные энергодисперсионного анализа модифицированной ткани (рис. 2б) показали, что в ее составе присутствуют *C*, *O*, *Cu* и *Cl*. *C* и *O* входят в состав хлопка (концентрация водорода, в данном случае не определялась); *Cu* и *Cl* – элементы, входящие в модификаторы.

По количеству *Cl* возможно определение концентрации ЦПХ, адсорбированного на ткани. Исследование поверхности обработанной ткани методом картирования при помощи энергодисперсионного анализа показало, что распределение меди по топологии близко к распределению углерода и кислорода, тогда как распределение хлора менее структурировано. Это свидетельствует о том, что наночастицы меди химически связаны с функциональными фрагментами макромолекул целлюлозы хлопковой нити.

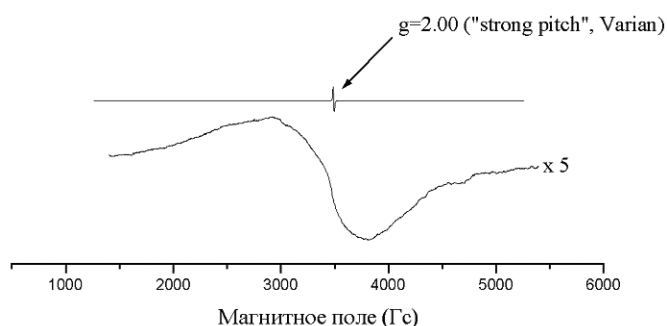


Рис. 3. Спектр ЭПР образцов с наночастицами меди. Показан также сигнал от стандарта «strong pitch».

Исследование методом ЭПР медьсодержащих наночастиц может оказаться полезным по следующим причинам. Во-первых, спектры ЭПР способны дать информацию о валентном состоянии ионов меди, а также об их локальном окружении. На рис. 3 показан спектр ЭПР изученного образца. Спектр может быть охарактеризован следующими параметрами: эффективной шириной ΔH_{pp} (peak-to-peak), эффективным *g*-фактором, соответствующим среднему значению поля между пиками, и интенсивностью $I \approx A(\Delta H_{pp})^2$, где *A* – величина (peak-to-peak) сигнала. В таблице указаны эти параметры.

ΔH_{pp} (Гс)	<i>g</i>	<i>I</i> (y.e.)
900 ± 50	2.08 ± 0.01	≈ 1

Форма спектра несимметрична, что позволяет предположить суперпозицию нескольких неэквивалентных линий. Одну из них – узкую с $g \approx 2.00$ отчетливо видно. Исследуемые наночастицы, по-видимому, многофазны, и состоят из металлической и оксидной (или нескольких оксидных) частей. Поскольку параметры сигнала ЭПР могут зависеть от размеров частицы (эта зависимость наблюдалась для сигнала ФМР в наночастицах оксида железа [9, 10]), то несимметричность спектра может быть связана с разбросом частиц по размерам. Узкий сигнал при $g \approx 2.00$ может быть, в принципе, сигналом резонанса на свободных электронах, хотя доказательство этого факта достаточно затруднено [11]. Широкие линии, скорее всего, обусловлены резонансом от оксида меди. Известно, что в совершенной кристаллической структуре CuO спектр ЭПР отсутствует [12]. Сигнал ЭПР может наблюдаться от дефектов, причем разброс по *g*-фактору может быть значительным – от 2.00 до 3.12 [13]. Ширина линии ЭПР от дефектных центров может быть чрезвычайно большой – до 16 кЭ [14] (что исключает наблюдение таких спектров на обычных спектрометрах). Спектры ЭПР в поликристаллах CuO сильно зависят от температуры

отжига [13]. Фунгицидные свойства наночастиц меди, локализованной на хлопчатобумажной ткани, исследовали по стандартной методике [15]. Сухую агаризованную питательную среду растворяли и стерилизовали в автоклаве в соответствии с инструкцией изготовителя. Затем колбу с питательной средой помещали на водяную баню при 48-50°C и добавляли модифицированную медью ткань, обработанную асептическим рабочим раствором 0.06 мг/л наночастиц меди в 3% растворе уксусной кислоты (1 часть рабочего раствора на 9 частей расплавленного агара). Полученную таким образом реакционную среду тщательно перемешивали и разливали по чашкам Петри (толщина слоя питательной среды – 4 мм). При нанесении патогенных грибов *Candida* и *Epidermophyton* (инокулюма) конечная посевная доза исследуемого микроорганизма на поверхности питательной среды составляла $1 \cdot 10^4$ КОЕ. После инокуляции чашки оставляли при комнатной температуре для подсыхания, далее их переворачивали и инкубировали при температуре 35°C в течение 2 недель. Без модификации ткани наночастицами меди рост колоний микроорганизмов наблюдаются отчетливо в виде белых полосок на поверхности. Модификация ткани наночастицами меди приводит к полному уничтожению колонии *Epidermophyton* и в значительной степени подавляет рост колонии *Candida*. При увеличении концентрации наночастиц меди колонии микроорганизмов подавлялись полностью. Кроме лечения от грибковых заражений, полученную модифицированную ткань можно использовать для антисептической обработки и заживления гнойных ран [16]. Так, 0.01 мг/мл наночастиц Cu в изотоническом растворе показывают гораздо лучшие результаты заживления ран по сравнению с наночастицами ZnO и оксидов Fe.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 11-08-00015.

Заключение

Синтезированы коллоидные растворы наночастиц меди. Установлен состав и строение наночастиц, показано, что частицы состоят из металлического ядра и имеют поверхностный моноатомный слой, состоящий из оксида меди. Средний размер Cu-содержащих наночастиц $2 \pm 1,0$ нм. Полученные коллоиды меди были использованы для модификации натуральных тканей, показано, что модификация ткани наночастицами меди приводит к полному уничтожению колонии *Epidermophyton* и в значительной степени подавляет рост колонии *Candida*, что позволяет применять модифицированную ткань при лечении грибковых заражений, при антисептической обработке и заживления гнойных ран.

Список литературы

1. Егорова Е.М. Растворы наночастиц металлов и модифицированные ими материалы: свойства и применение. В сб: Труды Международной научно-практической конференции «Нанотехнологии – производству 2004». М.: 2005, с.26.
2. Егорова Е.М. // Нанотехнология. 2004. № 1. С. 15.
3. Qi L.M., Ma J. M., Shen J. L. Synthesis of copper nanoparticles in nonionic water-in-oil microemulsions // *J. Colloid Interface Sci.* 1997, V. 186, 498-500.
4. Park B. K., Jeong S., Kim D., Moon J., Lim S., Kim J.S. Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method // *J. Colloid Interface Sci.* 2007, V. 311. P. 417-424.
5. Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Недосейкина Т.И., Шуваев А.Т., Власенко В.Г., Губин С.П., Кособудский И.Д.. Наночастицы меди в полиэтиленовой матрице // Неорганические материалы. 2001. Т.37. №10. С.1180-1184.
6. Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Козинкин А.В., Недосейкина Т.И., Кокшаров Ю.А., Губин С.П.. Наночастицы меди на поверхности наногранул ультрадисперсного политетрафторэтилена // Журнал неорганической химии. 2006. Т.51. №2. С.212-219.
7. Гарасько Е.В., Тесакова М.В., Чуловская С.А., Парфенюк В.И.. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. № 10. С. 116.
8. Тесакова М.В., Парфенюк В.И., Годлевский В.А. // Электронная обработка материалов. 2008. № 6. С. 56.

9. Алексеева О.В., Чуловская С.А., Багровская Н.А. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Т. 4. № 22. С. 84.
10. J.Kliava, R.Berger. // J. Magn. Magn. Mater. 1999. V.205. P. 328.
11. Винтер Ж.. Магнитный резонанс в металлах. М.: Мир, 1976.
12. F.Mehran, P.W.Anderson. // Solid State Commun. 1989. V. 71. P. 29.
13. R.J.Singh, A.Punnoose, J.Mathew, B.P.Maurya, M.Umar, and M.I.Haque. // Phys. Rev. B. 1994. V.49. P.1346.
14. K.Kindo, M.Honda, T.Kohashi, M.Date. // J. Phys. Soc. Jpn. 1990. V. 59. P. 2332.
15. Шевченко О.В., Эйдельштейн М.В., Степанова М.Н.. // Клин. микробиол. и антимикроб. химиотер. 2007. Т. 9, № 3. С. 211.
16. Бабушкина И.В.. // Саратовский научно-медицинский журнал. 2011. Т. 7 № 2. С. 530.

УДК 677

ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛЬНА С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К БИОЦИДАМ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

А.В.Чешкова, В.А.Логинова, В.А.Козлов

ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет

В настоящее время в связи с ростом разнообразия композиционных материалов, все более возрастает интерес к использованию низкосортных льноволокна. Льноволокна повышают прочностные свойства пластмассовых деталей, могут полностью заменять экологически опасную минеральную вату на современные теплоизоляционные материалы, а также уникальные свойства льноволокна позволяют применять изготовленные на его основе нетканые материалы в качестве изоляционных и впитывающих нефтепродукты материалов, различных фильтров, геотекстиля и других композитов. Химически или биохимически модифицированное льноволокно является хорошим абсорбентом и может служить основой для получения текстильных тканых и нетканых полотен, а также композиционных материалов с биоцидной активностью [1,2]. Причем изделия из него могут подвергаться вторичной переработке и что важно экологически чистый материал – лён не имеет проблем с утилизацией. Для России способной ежегодно выращивать до 200 тыс.т волокна льна в год это особо актуально.

В настоящей работе представлены результаты исследования сорбционной способности короткого льноволокна и котонина различных способов подготовки по отношению к ионам меди, имеющих широкий спектр действия, особенно по отношению к грибам, и метиленовому синему, являющегося активным противомикробным, противопаразитным и противовирусным веществом. Получены изотермы сорбции ионов меди коротким льняным волокном и котонином. Изотермы сорбции обрабатывались по моделям Ленгмюра и ТОЗМ. Все сорбционные процессы изучали в условиях установившегося равновесия в распределяемом веществе (сорбате). Как показали предварительные эксперименты по изучению кинетики сорбции равновесие для всех проб и сорбентов достигается уже через 60 минут. При оценке эффективности сорбентов большое значение имеют величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия. Для определения параметров, характеризующих сорбционные свойства короткого льняного волокна и

котонина были получены изотермы сорбции ионов Cu^{2+} из водных растворов сульфатов соответствующего металла, которые представляют собой L-образную кривую. При описании экспериментальных изотерм для ионов тяжелых металлов целлюлозными сорбентами наиболее часто в литературе используют модель сорбции Лэнгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p}{1 + K \cdot C_p} \quad (1)$$

где A_{∞} - предельная или максимальная сорбционная емкость полимера по данному металлу, моль/кг; K - концентрационная константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, л/моль.

Как видно из рис.1, сорбционные возможности короткого льняного волокна примерно в 8 раз ниже чем котонина. Такие линейные зависимости позволяют графически определить оба постоянных параметра (A_{∞} и K) адсорбционной изотермы. Экстраполяция зависимости до оси ординат дает отрезок, равный $1/A_{\infty} K$, а тангенс угла наклона прямой α равен $1/A_{\infty}$. Линеаризация изотерм сорбции по уравнению (2) позволила графически определить коэффициенты в уравнении Ленгмюра.:

$$\frac{C_p}{A} = \frac{C_p}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K} \quad (2)$$

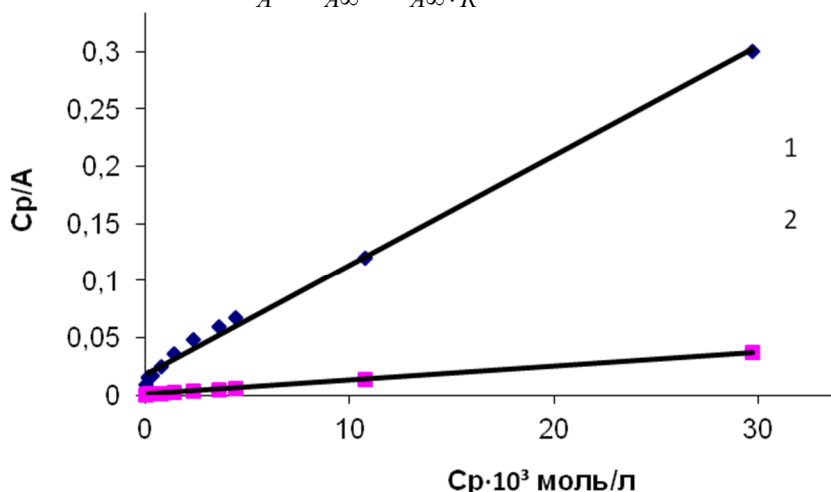


Рис. 1. Обработка изотермы сорбции короткого льняного волокна (1) и котонина (2) по модели Лэнгмюра.

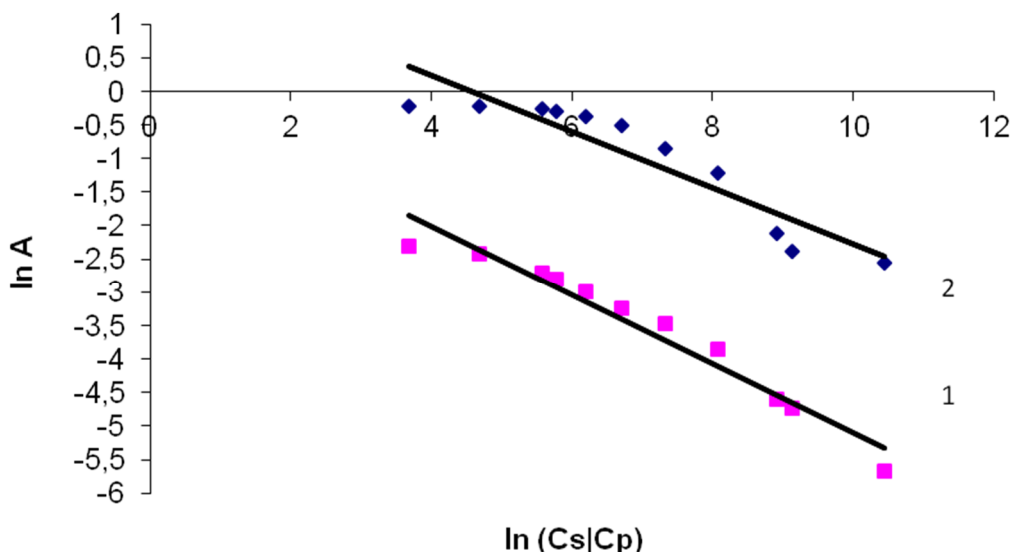


Рис. 2. Обработка изотерм сорбции короткого льняного волокна(1) и котонина(2) по ТОЗМ.

Однако в последнее время сорбцию различных веществ (неполярных, полярных и ионогенных соединений) на микропористых сорбентах, в том числе, на сорбентах целлюлозной природы, описывают с позиций теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Согласно литературным данным, большая часть внутреннего пространства целлюлозного волокна приходится на поры диаметром 3 нм, поэтому такие сорбенты можно отнести к твердым адсорбентам с развитой микропористой структурой. Свободный объем льняного волокна достигает 0,13-0,26 см³/г, который, вероятно, и обеспечивает относительно высокую сорбционную способность целлюлозосодержащих сорбентов. Вместе с тем существует определение понятия «микропористый адсорбент», в основе которого положены не геометрические, а энергетические признаки. С этой точки зрения микропористым адсорбентом следует называть такое тело, весь объем порового пространства которого есть объем эффективно действующего адсорбционного поля. Такой подход позволяет применить ТОЗМ для описания сорбционного равновесия к гетерогенной системе водный раствор соли металла – целлюлозный сорбент, согласно которому фиксация растворенного вещества происходит не только на внутренней поверхности пор, но и в объеме внутрипорового пространства. ТОЗМ устанавливает зависимость между степенью заполнения объема адсорбционного пространства и дифференциальной молярной работой адсорбции (рис. 2).

Для увеличения сорбционной емкости проводили модификацию капролактамом и полидоном А котинона, полученного по технологии «холодной» ферментативной котинонизации. Выбранный образец льноволокна оптимален по нескольким причинам: во-первых, он имеет сравнительно высокую концентрацию лигнина – природного биоционного вещества, во-вторых имеет высокую степень разволокнения (в отличие от короткого льняного волокна), в-третьих его облагораживание экономически малозатратно и экономически выгодно (в отличие от технологии получения ваты отбеленной), а также жидкостных технологий разволокнения с применением как химических реагентов, так и ферментов. Льноволокно, содержит функциональные группы, обладающие донорными свойствами: карбоксильную, гидроксильную, способные связывать ионы металлов. Однако концентрация таких сорбционно-активных групп на поверхности сорбента невелика. Химическая модификация направлена на создание новых сорбционных центров. В качестве модификаторов выбраны препараты: Полидон А - 10-15%-ный водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) (ТУ 9365-002-46270704-2001 (изготовитель ООО «Оргполимерсинтез СПб», г. С-Петербург) и 8 % раствором ϵ -капролактама (г.Щекино).

Элементный анализ образцов котинона, модифицированного полидоном А и капролактамом, проведенный на приборе CHNS-O Analyzer FlashEA 1112 Series, показал что, в исходном образце поливинилпирролидона закреплено 9,2%, а капролактама 10,5% от массы модифицированного образца. Сорбционная емкость при модификации полидоном А и капролактамом увеличивается за счет улучшения набухаемости сорбента, так как для увеличения сорбционной емкости необходимо в первую очередь повышать сродство материала к воде. Поливинилпирролидон сорбируется на целлюлозе за счет межмолекулярного взаимодействия, а также за счет ковалентного связывания, в котором может принимать участие амидная связь поливинилпирролидона и гидроксильные группы целлюлозы, то есть ковалентное связывание допускает раскрытие пирролидинового цикла. Набухающий материал – это материал способный к проявлению специфической сольватации, с водой - образует водородные связи (это тоже специфическая сольватация, в данном случае специфическая сольватация проявляется между кислотным центром (электроноакцептор) и группой - электронодонором (ОН-, СОО-, -О-). В табл. 1,2 приведены параметры обработки линейных зависимостей ($C_p/A - C_p$ и $\ln A - \ln (C_s/C_p)$) методом наименьших квадратов.

Модель ТОЗМ для изотерм дает завышенные величины предельной сорбции. Это, вероятно, объясняет факт преимущественного использования модели поверхностной сорбции для описания сорбции ионов тяжелых металлов набухающими биосорбентами из

водных сред. При использовании модели Лэнгмюра следует отметить несоответствие между величиной поверхностной адсорбции и размером поверхности целлюлозных сорбентов. Высокие величины предельной сорбции многократно превышают поверхностные возможности сорбента в воздушно-сухом состоянии. Однако при использовании набухающих сорбентов необходимо учитывать, что с переходом из воздушно-сухого в набухшее состояние их поверхность может возрасти примерно на порядок [4].

Причина сильно завышенной величины предельной сорбции (A_{∞}) по модели ТОЗМ может быть связана с высокой растворимостью солей сильных электролитов (C_s), выпадающих из насыщенных растворов в виде гидратов с разным количеством воды. Сильные электролиты - поверхностно инактивные вещества, практически полностью диссоциированные в водных растворах за счет специфической сольватации и, как следствие этого, проявляющие сильное сродство к воде. В силу этого они в гораздо меньшей степени склонны к ассоциации в водных растворах, чем органические и поверхностно-активные вещества. Поэтому при увеличении C_p их концентрация в поверхностном (межфазном) слое всегда остается меньше, чем в водной фазе [4]. Таким образом, как видно из значений величин предельной сорбции (A_{∞}) (табл. 1,2), полученных в ходе обработки изотерм, модификация целлюлозного сорбента азотсодержащими полимерами приводит к значительному росту его сорбционной емкости. С учетом того, что массовая доля ПВП составляет 9,2% от массы сорбента, а капролактама 10,5%, существенный рост сорбционной емкости свидетельствует о высокой связывающей способности его по отношению к ионам меди.

Таким образом, установлено, что котонизация короткого льняного волокна способствует увеличению сорбционной емкости в 8 раз. Изменение удельной поверхности волокна в процессе котонизации, соотношение гидрофильных и гидрофобных веществ, а также химического состава благоприятствует более эффективному закреплению модификаторов. Котонин, модифицированный капролактамом обладает сорбционной емкостью по отношению к солям меди в 7 раз выше, чем немодифицированный котонин, а полидоном А, соответственно в 9 раз. Показано, что сорбционная емкость убывает в ряду котонин+полидон А > котонин+капролактама > котонин > короткое льняное волокно+полидон А > короткое льняное волокно+капролактама > короткое льняное волокно. Аналогичные расчеты по сорбции биоцида метиленового синего проведены для модифицированного котонина.

Таблица 1

Обработка изотерм сорбции короткого льняного волокна и котонина модели Лэнгмюра и ТОЗМ

по модели Лэнгмюра				
катион металла/ волокно	$1/A_{\infty} \cdot K=A$	$1/A_{\infty}=B$ 10^{-3}	Коэффициент корреляции R_1	A_{∞} моль/кг
Cu^{2+} /короткое льняное волокно	0,0018	0,0096	0,99	0,1
Cu^{2+} /котонин	0,007	0,0012	0,99	0,8
по модели ТОЗМ				
Катион металла	$\ln A_{\infty}$	RT/E	Коэффициент корреляции R_1	A_{∞} моль/кг
Cu^{2+} /короткое льняное волокно	0,04	-0,51	0,95	1
Cu^{2+} /котонин	1,91	-0,41	0,90	6,71

Таблица 2

Обработка изотерм сорбции катонина «холодной» ферментной технологии разволокнения, модифицированного капролактамом и поливинилпирролидоном по модели Лэнгмюра и ТОЗМ

по модели Лэнгмюра				
Катион металла	$1/A_{\infty} \cdot K = A$	$1/A_{\infty} = B \cdot 10^{-3}$	Коэффициент корреляции R_1	A_{∞} моль/кг
котонин, модифицированный капролактамом				
Cu^{2+}	0,0003	0,0001	0,99	10
котонин, модифицированный поливинилпирролидоном				
Cu^{2+}	0,0002	0,0001	0,99	10
по модели ТОЗМ				
Катион металла	$\ln A_{\infty}$	RT/E	Коэффициент корреляции R_1	A_{∞} моль/кг
котонин, модифицированный капролактамом				
Cu^{2+}	1,56	-0,62	0,91	4,78
котонин, модифицированный поливинилпирролидоном				
Cu^{2+}	1,6	-0,59	0,90	4,99

На диаграмме (рис. 3) наглядно представлен положительный эффект от биохимической модификации низкосортного волокна. Результаты по химической модификации несколько уступают величинам сорбционной емкости волокон по отношению к ионам меди, но тем не менее сорбция метиленового синего котонином, модифицированным капролактамом в 2 раза выше чем немодифицированного котонина, а модифицированным полидоном А соответствовано в 2, 5 раза. Полученные результаты открывают широкие перспективы для создания лигнинобогатых волокнистых материалов с высокими сорбционными и биоцидными свойствами для различных отраслей промышленности, такие как тканые и нетканые полотна, волокна медицинского назначения, строительные и фильтрующие материалы.



Рис.3. Диаграмма сорбционной емкости льноволокна в зависимости от способа котонизации и модификации (начальная концентрация метиленовый синий в растворе 1г/л): 1-короткое льняное волокно, 2- короткое льняное волокно, модифицированное капролактамом, 3- то же модификация полидоном, 4- котонин, 5- котонин модифицированный капролактамом, 6 - котонин модифицированный полидоном.

Литература

1. Карев А.С. Влияние влажности короткого льняного волокна на процесс ферментативно-механической котонизации/Карев А.С., Чешкова А.В., Белякова Т.Н., Захарова И.М., Воронин А.М.// Технология текстильной промышленности Изв. вузов. 2010. №7, с. 64-67
2. Морыганов П.А. Исследование сорбционно-десорбционных процессов в модифицированных целлюлозных материалах [Текст] / П.А. Морыганов, В.Н. Галашина, Н.С. Дымникова // Изв. вузов. Химия и химическая технология. -2006. - Т. 50. - Вып. 3. - С. 48-52.
3. Никифорова Т.Е. и др. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие /Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 27-31.
4. Ставицкая С. С. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичных продуктах переработки растительного сырья / С. С. Ставицкая, Т. И. Миронюк, Н. Т. Картель, В. В. Стрелко// ЖПХ. – 2001. – Т. 24. Вып.4. – С. 375 –378.

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЕЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

С.Ю. Вавилова¹, Н.П. Пророкова¹, Ваганов В.Е.²

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново
Владимирский государственный университет, г. Владимир

Развитие умного текстиля – это создание и промышленное освоение технологий, обеспечивающих получение волокнистых материалов с широким набором новых свойств, расширяющих области их применения. Получить материалы с принципиально новыми свойствами можно за счет использования наноразмерных модификаторов.

Наномодифицированные волокна со свойствами, необходимыми потребителю, можно получать, наполняя традиционные волокнообразующие полимеры наноразмерными частицами различных модификаторов.

Для получения материалов с улучшенными потребительскими свойствами в последние годы начали использовать углеродные нанотрубки (УНТ) или углеродные нановолокна (УНВ). Например, при наполнении углеродными нанотрубками поливинилспиртового волокна, получаемого по коагуляционной технологии прядения, оно становится в 120 раз выносливее, чем стальная проволока, и в 17 раз легче, чем волокно Кевлар [1].

Целью настоящей работы являлось исследование процесса модифицирования углеродными наноматериалами (УНМ) полипропиленовых (ПП) волокнистых материалов.

Полипропиленовые волокнистые материалы в настоящее время являются одними из самых востребованных и популярных. ПП нити широко используются для изготовления технического текстиля, которому необходима высокая прочность или электропроводность, в частности, для получения ковровых изделий, обивочных тканей, спецодежды для электронной промышленности. Задачу придания ПП материалам высокой прочности и повышенной электропроводности решали с помощью иммобилизации в ПП нитях УНМ. Однако известно, что УНМ отличаются очень высокой склонностью к агрегированию. Вследствие этого получить углеродный материал, который не имел бы в своем составе агрегатов, размеры которых превышают 1 мкм, довольно сложно. Частицы, превышающие этот размер, нельзя использовать в качестве наполнителя для синтетических нитей,

получаемых формированием из расплава, так как присутствие крупных частиц в полимере значительно снижает прочность нитей. Кроме того, процесс формирования нитей становится практически невозможным из-за быстрого засорения фильеры. Для успешного проведения процесса модифицирования ПП нитей УНМ необходим подбор эффективного метода диспергирования агломератов УНМ.

На основании литературных данных [2] и собственных предварительных исследований в качестве способа дезагрегации было выбрано ультразвуковое диспергирование. Размер агрегатов после воздействия ультразвука мы оценивали при помощи оптической микроскопии (с увеличением в 400 раз) суспензий УНМ в полиэтиленгликоле (ПЭГ) или полиэтиленсилоксане (ПЭС). Было установлено, что воздействие ультразвука в течение 3 минут при напряжении 0.2 Вт позволяет уменьшить агрегаты УНМ до требуемых размеров.

На рис. 1 приведены фотографии свежесформованных ПП нитей, содержащих УНМ. Видно, что цвет нитей изменяется от светло-серого до черного в зависимости от содержания УНТ. Введение 0,7% УНМ позволяет получить интенсивно-черные нити. Для сравнения, при использовании для крашения полипропиленовых нитей концентрата на основе технической сажи для получения черного цвета необходимо ввести не менее 2 % углерода. Очевидно, что интенсивность цвета обеспечивается малым размером частиц УНМ и хорошим распределением их в полимерном субстрате.

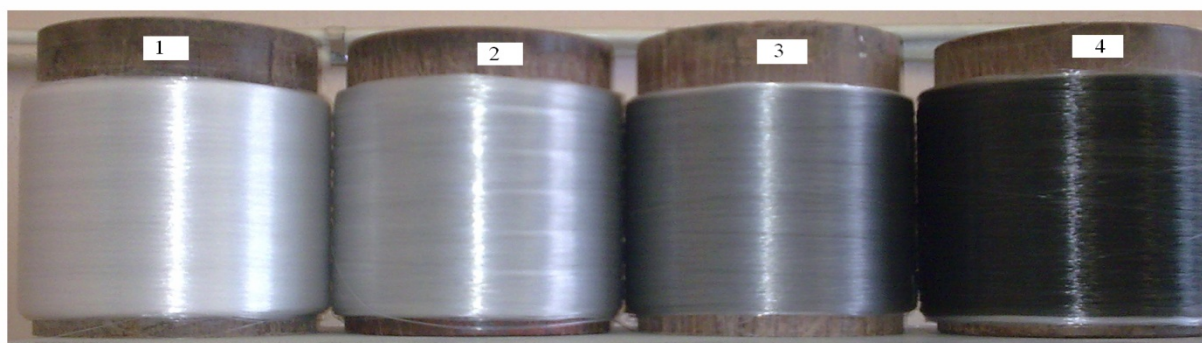


Рис. 1. Фотографии полипропиленовых нитей, модифицированных УНТ:
1 - без УНТ; 2- 0,1 %; 3 - 0,3 %; 4 - 0,7%

Введение любых наполнителей в волокнообразующий полимер не может не сказаться на прочностных характеристиках таких нитей.

Нами были исследованы физико-механические свойства полипропиленовых нитей, содержащих различные углеродные наноматериалы (одностенные УНТ «Таунит» г.Тамбов и УНВ двух типов БР-56 и БР-64, г. Владимир). Эти УНМ были выбраны нами, так как только с ними удалось сформовать полипропиленовые нити.

Из табл. 1 видно, что повышение прочности наблюдается только при использовании малых количеств УНТ «Таунит». Вероятно, что в данном случае углеродные нанотрубки играют роль зародышей кристаллизации, способствуя увеличению степени кристалличности полимера. Данное предположение основано на литературных-данных [3].

В большинстве же случаев происходит снижение прочности, обусловленное, вероятно, недостаточной дезагрегацией УНМ, а также присутствием ПЭГ и ПЭС, которые тоже снижают прочность нити из-за низкого сродства к полипропилену.

Таблица 1

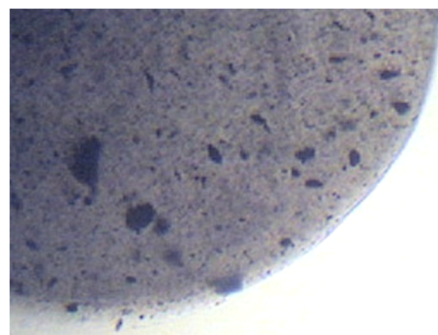
Физико-механические свойства полипропиленовых нитей, содержащих УНМ

№пп	Вид добавки, концентрация	Разрывная нагрузка, сН/текс	Разрывное удлинение, %
1	Без добавок	65,4	33,6
2	ПЭС, 5%	47,6	44,0
3	ПЭГ, 5 %	45,6	38,0
4	УНТ + ПЭГ, 0,3%	37,5	32,0
5	УНТ + ПЭС, 0,1%	87,4	28,2
6	УНВ БР-56 + ПЭС, 0,1%	45,2	42,6
7	УНВ БР-56 + ПЭС, 0,7%	28,8	34,7
8	УНВ БР-64 + ПЭГ 2:3	26,1	42,6
9	УНВ БР-64 + ПЭГ 1:3	54,3	56,1
10	УНВ БР-56 ПЭС, 2%	51,4	31,1

На рис. 2 приведены микрофотографии полипропиленовых нитей, модифицированных УНМ. На представленном поперечном срезе волокна видно, что, хотя высокодисперсные УНМ довольно равномерно распределены в полимерной матрице, присутствуют также довольно крупные агрегаты, наличие которых может вызвать снижение прочности модифицированных нитей.



а)



б)

Рис. 2. Микрофотография поперечного среза полипропиленового волокна (а) и полипропиленового волокна, содержащего 0,7 % УНТ «Таунит». Диаметр волокна 200 мкм.

Известно, что углеродные наноматериалы являются хорошими проводниками и широко используются для придания проводимости полимерным композиционным материалам [4]. Однако известно, что для придания композитам электропроводности необходимо ввести довольно много наполнителя – десятки процентов от массы [5]. Ввести такие количества наполнителя в нити невозможно из-за неизбежной потери формуемости при высоких концентрациях наполнителя. Влияние на электрофизические свойства синтетических нитей наноразмерных наполнителей, которые можно использовать в значительно меньших количествах, изучены мало [6].

Нами было исследовано влияние вида и концентрации УНМ на поверхностное электрическое сопротивление наполненных ими ПП нитей, так как именно поверхностное сопротивление определяет возможность нитей к текстильной переработке и ряд потребительских свойства полученных из них текстильных материалов. Результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Поверхностное электрическое сопротивление ориентированных полипропиленовых нитей, наполненных УНМ

№пп	Вид и концентрация наполнителя	Электрическое поверхностное сопротивление, Ом
0.	Нет наполнителя, нить не замаслена	$1,55 \cdot 10^{13}$
0	Нет наполнителя, нить замаслена	$3,1 \cdot 10^9$
1	УНВ БР 64 100:50, ПЭГ	$1,7 \cdot 10^8$
2	УНВ БР 64 100:50, ПЭГ	$3,8 \cdot 10^9$
3	УНТ «Таунит», 2,5%, ПЭС	$1,7 \cdot 10^9$
4	УНТ «Таунит», 0,7%, ПЭС	$2,5 \cdot 10^{10}$
5	УНТ «Таунит», 0,1%, ПЭГ	$2,3 \cdot 10^8$
6	УНТ «Таунит», 0,1%, ПЭС	$1,5 \cdot 10^7$
7	УНВ (ВлГУ), 0,1 % ПЭС	$1,7 \cdot 10^9$
8	УНВ (ВлГУ), 2,0 % ПЭС	$1,0 \cdot 10^9$

Как видно из табл. 2, присутствие углеродных нанонаполнителей значительно снижает поверхностное электрическое сопротивление полипропиленовых нитей. По эффективности действия наполнители сравнимы с современными замасливателями, а при использовании очень малых количеств УНТ (~0,1%) даже значительно превосходит его. Высокий антистатический эффект, достигаемый при введении столь малого количества углеродных нанотрубок, объясняется возможностью возникновения перколяции за счет их высокой дисперсности, огромного количества наночастиц в аморфной части полимерной матрицы, близостью одной частицы к другой. Вероятно, снижение проводимости нитей при увеличении содержания нанотрубок в полимере связано с их агрегацией и снижением равномерности распределения в полимере.

- *Изучено влияние природы и концентрации углеродных наноматериалов на агрегацию их частиц в расплаве полипропилена, физико-механические и электрофизические свойства комплексных полипропиленовых нитей. Определены оптимальные условия формования модифицированных УНМ полипропиленовых нитей. Установлено, что введение небольшого количества УНТ в ПП нить (0,1%) прочностные свойства нитей, а введение УНМ количестве от 0,1 до 2% вызывает снижение поверхностного электрического сопротивления полипропиленовой нити в 1000-1000000 раз.*

Литература

1. Одинцова О.И. Основы текстильного материаловедения: курс лекций/ Одинцова О.И., Кротова М.Н, Смирнова С.В; ИГХТУ - Иваново, 2009,-64 с.
2. Паредес С.О., Бурхард М. (2004): Дисперсии одностенных углеродных нанотрубок высокой длины, Ленгмюра, Vol. 20, № 12, 2004, 5149-5152, Американское химическое общество.

3. Багряшов С.В. Влияние формы и поверхности углеродного наполнителя на свойства полипропиленовой композиции// Сб.тезисов международной конференции «Ломоносов-2010», Севастополь.
4. Electrical conductivity of polymer composites filled with carbon black / Horibe Hideo, Kamimura Tomosumi, Yoshida Kunio // Jap. J. Appl. Phys. Pt 1. - 2005. - 44, № 4A. - С. 2025-2029. - Англ.,
5. Функциональные наполнители для пластмасс./Под ред.М.Ксантоса. Пер. с англ. Под ред. Кулезнева В.Н.-СПб.: Научные основы и технологии, 2010.-462 с.
6. Гуль В.Е., Шенфильд Л.З. Электропроводящие полимерные композиции.-М., Химия, 1984.-240 с.

УДК 541.27:541.68

ДИСЛОКАЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО УПРОЧНЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА

Г.А. Шипко, М.А. Солунин, М.Н. Шипко

Ивановская государственная текстильная академия
Ивановский государственный энергетический университет

Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения является совершенствование методов, используемых в нанотехнологиях. В таких технологиях важную роль в формировании свойств материала играют поверхности раздела (поверхность зерен, межзеренные границы), а также точечные, линейные и объемные дефекты (вакансии, примеси, дислокации, микро- и нанопоры) [1, 2]. Это связано с тем, что многие физические свойства определяются характером распределения дефектов, их энергетическим состоянием. Некоторые данные свидетельствуют о влиянии поверхностной и внутренней пористости на прочностные свойства материалов и сплавов [3]. Это объясняется особенностями состояния атомов, находящихся на поверхности пор. У поверхностных атомов в отличие от находящихся в объеме твердого тела, задействованы не все связи с соседними атомами. В результате вблизи этих атомов возникают сильные искажения кристаллической решетки и даже может происходить смена типа решетки [4]. В свою очередь растягивающие или сжимающие напряжения инициируют процессы, которые определяют стабильность структуры и как следствие свойства материала. Для металлов и сплавов структурно-чувствительными параметрами являются прочность и пластичность [5]. Нами ранее отмечалась зависимость трещиностойкости прецизионных сплавов от размеров и количества нанопор [6]. Это обусловлено тем, что такие поры являются активаторами распространения дислокаций и трещин, что способствует снижению прочности и твердости сплавов [7]. Действительно, уменьшение площади поверхности пор в 2 раза приводит к повышению твердости сплава Fe-Si-Al в 1,8 раза, а нагрузки появления трещин - в 3 раза.

Существенно изменить поверхностную пористость (без изменения химического состава) можно в результате физических воздействий среди которых наиболее изученными являются лазерное, термическое и радиационное. В меньшей степени для решения этой задачи изучены возможности использования электрических и магнитных полей в том числе

импульсных.

Анализ современного состояния возможностей снижения склонности материалов к хрупкому разрушению в результате импульсного магнитного воздействия приведен в работе [6]. На основе имеющихся данных и результатов собственных исследований нами сделан вывод о том, что относительно слабое магнитное поле ~ 100 Э, изменяя спиновое состояние частиц, может ускорить процессы реконструкции кристаллической решетки, уменьшить внутренние напряжения за счет «залечивания» нанопор и, как следствие, повысить инженерную прочность сплавов. Однако механизм многих процессов, происходящих при магнитноимпульсном воздействии остается не ясным.

В настоящей работе изучен механизм влияния слабых ($10\div 100$ кА/м) низкочастотных ($1\div 10$ Гц) магнитных полей на локальные особенности кристаллической структуры оксидов железа Fe_3O_4 . Обработку образцов в виде тонких пластин и порошка проводили в магнитном индукторе с системой автоматического управления параметрами импульсов. В процессе обработки регулировали амплитуды, длительность и количество импульсов. Исследование локальных характеристик кристаллической решетки выполнено методом мессбауэровской спектроскопии на ЯГР – спектрометра MS-1104EM с автоматической обработкой ЯГР-спектров по программе Univem MS'. Изомерный сдвиг спектров определяли относительно α -Fe. Определение удельной поверхности, суммарного объема, радиуса пор и

их распределение в интервале $10-500$ - Å выполнено на приборе Nova 1200e. Изменение микротвердости, нагрузки появления трещин выполнены стандартными методами.

Исследования трещинообразования в Fe_3O_4 показали, что для всех образцов в исходном состоянии трещины появляются при нагрузке 30-100 Н. Разрушение происходит преимущественно по границам зерен. После обработки материала в низкочастотном импульсном магнитном поле нагрузка появления трещин возрастает до 120-180 Н, а микротвердость увеличивается в 1,8-2 раза.

Изменение прочности параметров коррелирует с изменением степени дефектности кристаллической решетки. В табл. 1 и на рис. 1 приведены результаты исследований поверхностной пористости образцов.

Таблица 1

Результаты измерений микротвердости и удельной поверхности пор в магнетите (Fe_3O_4) до и после магнитоимпульсной обработки

Состояние образца	Удельная поверхность пор, m^2/g	Микротвердость, 10^6 Н/м ²
исходный	1,26	552
после обработки, 30 импульсов	0,828	1055

Из табл. 1 отчетливо видно, что магнитоимпульсная обработка влияет на удельную поверхность пор, их суммарный объем и не влияет на их средний радиус. Уменьшение удельной поверхности пор коррелирует с количеством импульсов магнитного поля. Можно предположить, что магнитное поле способствует перераспределению дефектов и их частичному залеживанию. Постоянство радиуса пор в процессе обработки может связано с перераспределением прежде всего поверхностных дефектов, так как в результате измерения анализируется лишь открытые поры.

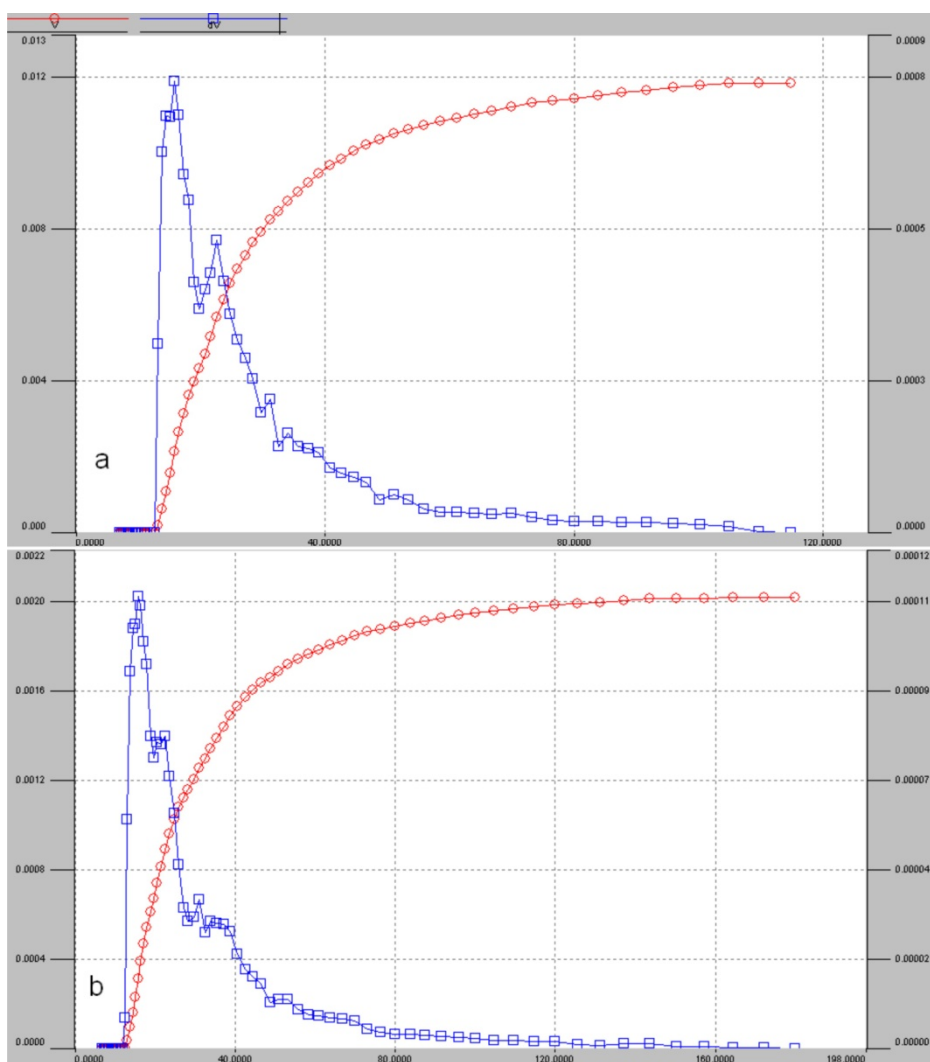


Рис.1. Распределение пор по размерам в образце Fe_3O_4 : а – исходное состояние; б – после магнитоимпульсной обработки (30 имп.).

Для изучения механизма снижения пористости были выполнены γ – резонансные исследования. В качестве примера, на рис. 2 приведены спектры Fe_3O_4 после магнитоимпульсной обработки. Спектры были разложены на 2 секстиплета с использованием вышеуказанной программы. Параметра компонентов спектров: изомерный химический сдвиг (δ), квадрупольное расщепление (Δ), магнитное поле на ядрах Fe^{57} (H_L), ширина резонансных линий и площади секстиплетов, пропорциональные содержанию ионов $Fe^{3+(2+)}$ в тетра – и октаэдрических позициях приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры мессбауэровских спектров магнита Fe_3O_4 до и после магнитоимпульсного воздействия

Состояние образца	Секстиплет S_2					Секстиплет S_3				
	H_L , кЭ	δ , мм/с	Δ , мм/с	$S_{отн}$, %	Γ , мм/с	H_L , кЭ	δ , мм/с	Δ , мм/с	$S_{отн}$, %	Γ , мм/с
исходный	489,6	0,27	0,01	34,2	0,29	459,7	0,67	0,006	65,8	039
после обработки, 30 импульсов	488,7	0,26	0,02	34,2	0,29	459,5	0,68	0,01	65,8	0,41

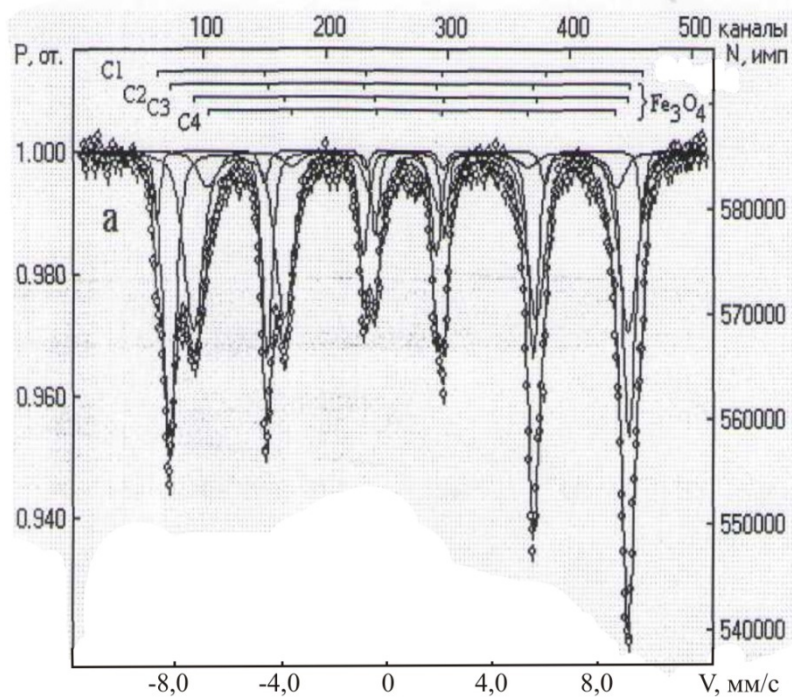


Рис. 2. ЯГР спектр Fe_3O_4 после магнитноимпульсной обработки.

Из приведенных данных видно, что в процессе магнитно-импульсной обработки происходит изменение ближайшего окружения части атомов Fe, расположенных в октаэдрической позиции. Это приводит к изменению частоты электронного обмена между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} . В результате обнаруживаются изменения лишь незначительные параметров сверхтонкой структуры спектра для таких ионов. Прежде всего, изменяется величина квадрупольного расщепления ширина линий и изомерный сдвиг. Такие изменения можно объяснить в рамках вакансионного-дислокационного механизма залечивания дефектов кристаллической структуры.

Известно, что решетка магнита Fe_3O_4 образуется на основе FeO в результате удаления избыточных атомов железа из ГЦК решетки FeO, обеспечения случайное распределение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} в октаэдрических узлах решетки. Такое распределение может стать упорядоченным лишь при низких температурах вследствие снижения равновесной концентрации атомных вакансий.

Наблюдаемое изменение ближайшего окружения отдельных ионов $\text{Fe}^{3+(2+)}$ после магнитноимпульсного воздействия может быть связано с упорядочением вакансий и как следствие дислокаций. Известно, что магнитное поле отделяет дислокации от локальных дефектов и они перемещаются под действием полей внутренних напряжений, создаваемых дефектами [6]. В результате происходит магнитоиндуцированная релаксация внутренних напряжений и изменение характера дислокационной структуры. Такая постепенность дислокационных перемещений была бы невозможна, если бы все дислокации стартовали одновременно. Это позволяет объяснить зависимость наблюдаемых эффектов от количества импульсов. Действительно при эстафетном характере перемещения дислокации, сначала приходит в движение дислокаций в наиболее напряженных локальных участках кристалла (вблизи Fe^{2+}), а затем облегчается их отрыв в других участках. Такое перемещение обеспечивает залечивание нанопор, что наблюдается на опыте.

Литература

1. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.:Машиностроение, 2003.-112 с.
2. Алимов М.Н. Методы получения и физико-механические свойства объемных

- нанокристаллических материалов. М.: МИФИ, 2004.- 32 с.
3. Андриевский Р.А. Наноматериалы: Концепции и современные проблемы// Российский химический журнал. 2002, т. XLVI, №5, с. 57-63.
 4. Вертхейм Г. Электронная структура точечных дефектов. М.: Атомиздат, 1977.- 199 с.
 5. Шипко М.Н., Помельникова А.С., Шипко Г.А. Физико-химические особенности технологии поверхностного упрочнения сталей и сплавов / Ивановский гос. энерг. ун-т, Иваново, 2008.- 143 с.
 6. Шипко М.Н., Стенович М.А., Полетаев В.А., Костюк В.Х. О влиянии слабых импульсных магнитных полей на процессы упорядочения в прецизионных сплавах системы Fe-Si-Al //Вестник ИГЭУ, 2011. Вып. 5.- С. 49-51.
 7. Нацик В.Д. Торможение дислокаций электронами в сильных магнитных полях //Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 1974, Т. 67.- С. 240-246.

УДК 539.194.01

ВОЛНОВЫЕ ФУНКЦИИ И УРОВНИ ЭНЕРГИИ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В МОЛЕКУЛАХ ПРОПАНА И ЕГО ДЕЙТЕРОЗАМЕЩЕННЫХ

Е.А. Кухтина, В.Н. Виноградова, А.А. Виноградов, М.И. Годнева

Ивановская государственная текстильная академия

Спектрохимический и квантово-механический анализы различных структурных преобразований в молекулярных системах, включая внутреннее вращение в многоатомных молекулах, являются одними из перспективных направлений в области нанотехнологий.

В работах [1,2] был предложен общий подход к анализу внутренних вращений в многоатомных молекулах, основанный на использовании вариационного метода при расчете торсионных энергетических уровней и соответствующих волновых функций. Этот метод был применен к решению торсионной задачи в случае молекул как с одной, так и с двумя степенями свободы внутреннего вращения (ВВ).

В данной работе приведены расчеты торсионных уровней энергии молекулы пропана $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ и его дейтерозамещенных $(\text{CH}_3)_2\text{CD}_2$, $(\text{CD}_3)_2\text{CH}_2$, $(\text{CD}_3)_2\text{CD}_2$ и построены графики зависимости волновых функций и квадратов их модулей от углов ВВ τ_1 и τ_2 . Эти молекулы принадлежат к классу молекул с двумя симметричными и одинаковыми волчками. К тому же классу относятся молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}_2$, рассмотренные нами ранее.

Особенности структуры этих молекул - идентичность и симметрия волчков – значительно упрощают прямую численную диагонализацию соответствующего торсионного гамильтониана. Действительно, в силу симметрии волчков моменты инерции, описывающие ВВ молекул, оказываются постоянными, независимыми от углов ВВ, а идентичность волчков приводит к равенству диагональных элементов в матрице обратных обобщенных моментов инерции. Для иллюстрации приведем эти матрицы, рассчитанные [3], например, для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$ и $(\text{CD}_3)_2\text{CD}_2$

$$I^{-1} = \begin{pmatrix} 0,3728 & -0,0463 \\ -0,0463 & 0,3728 \end{pmatrix}, \quad I^{-1} = \begin{pmatrix} 0,1956 & -0,0295 \\ -0,0295 & 0,1956 \end{pmatrix}$$

и отметим, что недиагональные элементы матриц, отвечающие за взаимодействие волчков, оказываются значительно меньше диагональных. Это имеет место и для молекул $(\text{CH}_3)_2\text{CD}_2$, $(\text{CD}_3)_2\text{CH}_2$.

Барьер внутреннего вращения молекулы пропана неоднократно определялся как экспериментально, так и теоретически путем *ab initio* расчетов. Например, в [4] приводится экспериментальное значение высоты барьера, равное 3,57 ккал/моль, а также значения 3,48 ккал/моль и 3,45 ккал/моль, рассчитанные методом ЛКАО МО с базисными функциями гауссова типа. В работе [5] исследовалась применимость анализа Фурье для вычисления торсионных потенциальных функций при ВВ вокруг связей С-С, С-Н, С-О, N-N, N-О и О-О. *Ab initio* расчеты [5] дают высоту барьера для молекулы пропана, равную 3,70 ккал/моль. В той же работе приводится значение 3,33 ккал/моль, найденное из микроволновых спектров.

Представление потенциальных функций конечным рядом Фурье было использовано позднее А. Chung-Phillips. Так, в [6] для пропана с учетом симметрии молекулы была использована формула

$$V(\tau) = \sum_{k=1}^n \frac{1}{2} V_{3-k} (1 - \cos 3k\tau)$$

и рассчитаны коэффициенты разложения в ряд Фурье при $n=1$, $n=2$ и $n=3$. Для коэффициента V_3 получены значения 3,668 ккал/моль, 3,688 ккал/моль и 3,690 ккал/моль, которые оказались близкими к расчетам в [5]. Для коэффициентов при более высоких частотах были получены величины в пределах от нуля до 0,002 ккал/моль.

Заметим, что во всех перечисленных работах молекула пропана рассматривалась как состоящая из одного волчка CH_3 , а второй был включен в остов – CH_2CH_3 .

Однако при составлении операторного уравнения Шредингера нами учитывалось ВВ обоих волчков CH_3 (или CD_3) и их взаимное действие друг на друга. Поэтому мы использовали экспериментальные значения торсионного потенциала и провели для пропана две серии расчетов с потенциалами

$$V_3 = 3,57 \text{ ккал/моль} = 1248,6 \text{ см}^{-1} \quad [4]$$

и

$$V_3 = 3,33 \text{ ккал/моль} = 1164,6 \text{ см}^{-1}, \quad [5]$$

а потенциальную энергию $V(\tau_1, \tau_2)$ в силу симметрии рассматриваемых молекул выбрали в виде

$$V(\tau_1, \tau_2) = \frac{V_3}{2} (2 - \cos 3\tau_1 - \cos 3\tau_2). \quad (1)$$

Из литературных источников известно экспериментальное значение основной крутильной частоты пропана (223 см^{-1}), которому с большей точностью отвечает расчет уровней энергии с потенциалом $V_3 = 3,33 \text{ ккал/моль}$. Этот расчет приводится в первом столбце табл. 1.

Из-за отсутствия места мы ограничиваемся значениями энергии E_n , лежащими внутри потенциальной ямы. В столбце 2 этой таблицы даны рассчитанные с тем же потенциалом торсионные уровни энергии молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CD}_2$, в столбцах 3 и 4 - молекулы $(\text{CH}_3)_2\text{CD}_2$. Аналогичная структура уровней получена и для $(\text{CD}_3)_2\text{CH}_2$.

Численный расчет торсионной энергии пропана и его дейтерозамещенных показал, что полученные системы уровней для каждой молекулы можно разбить на три группы:

- уровни энергии, лежащие внутри потенциальной ямы ($E_n \leq V_3$);
- уровни с энергией $V_3 < E_n < 2V_3$;
- уровни, энергия которых превышает $2V_3$.

Нижние уровни с $E_n \leq V_3$ группируются в пары с одинаковой энергией, но различным типом волновой функции Ψ (периодической p или полупериодической pp с удвоенным периодом изменения углов τ_1 и τ_2). Разность энергий между парными уровнями уменьшается по мере приближения к вершине барьера. Наблюдается также постепенно увеличивающееся расхождение в энергии уровней, объединяющихся в пары.

Дейтерирование приводит к уменьшению элементов матрицы Γ^{-1} , вследствие чего уменьшаются численные значения энергии соответствующих уровней и увеличивается число уровней, лежащих внутри потенциальной ямы. Наибольшее влияние на E_n оказывает дейтерирование волчков.

В области $V_3 < E_n < 2V_3$ также обнаруживаются дублеты уровней с близкими значениями энергии, причем в пары объединяются уровни как с различным, так и с одним типом периодичности волновой функции. По мере увеличения E_n появляются уровни, состоящие из четырех подуровней с равной или близкой энергией и волновыми функциями одного типа (либо p , либо pp), что характерно для свободного ВВ.

При $E_n > 2V_3$ преимущественно наблюдаются уровни, образованные четырьмя подуровнями с равной энергией и одинаковыми свойствами периодичности волновой функции. Появление наряду с ними пар одинаковых подуровней может свидетельствовать о том, что вращение волчков не является полностью независимым друг от друга. Это влияние определяется недиагональными элементами матрицы обобщенных обратных моментов инерции, которые являются малыми, но отличными от нуля.

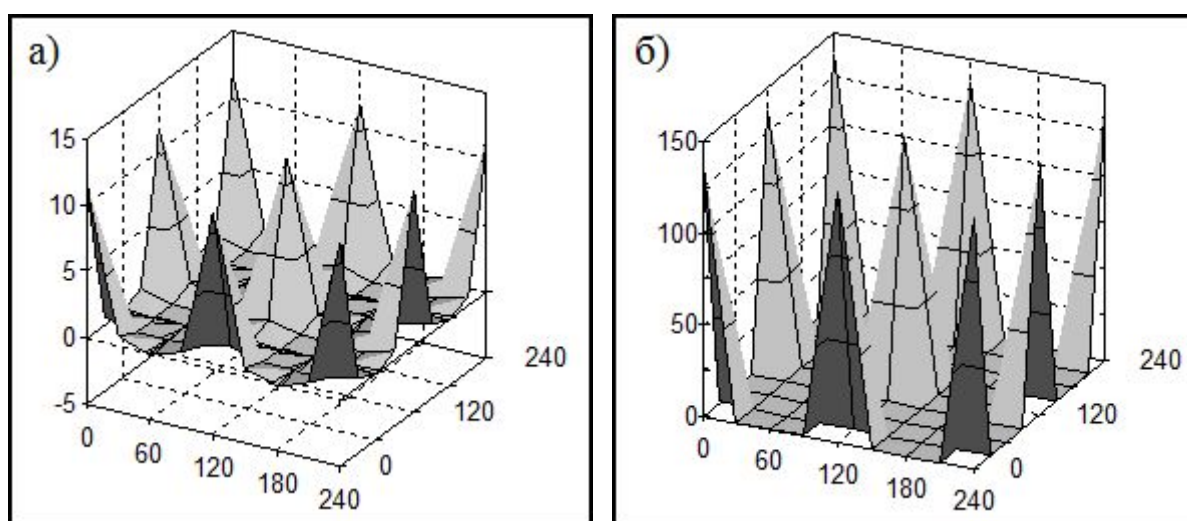


Рис. 1. Зависимость волновой функции типа p и её квадрата от углов внутреннего вращения для нижнего энергетического уровня пропана

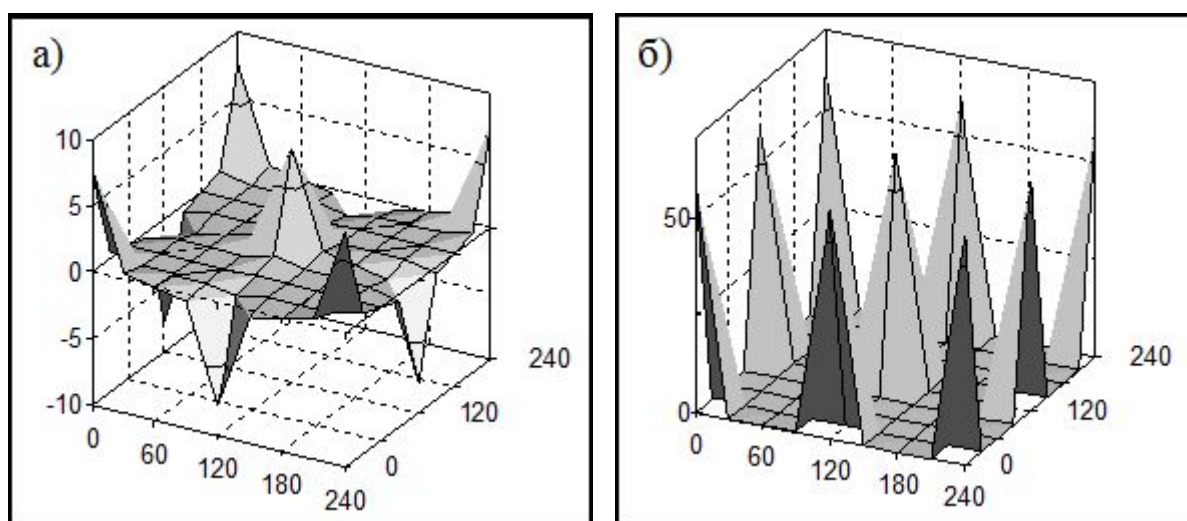


Рис. 2. Зависимость волновой функции типа pp и её квадрата от углов внутреннего вращения для нижнего энергетического уровня пропана

Мы также провели расчет собственных волновых функций $\Psi(\tau_1, \tau_2)$ и квадратов их модулей $|\Psi(\tau_1, \tau_2)|^2$ для нижних энергетических уровней рассмотренных молекул. В качестве примера на рис. 1 представлены графики зависимости от τ_1 и τ_2 периодической волновой функции и квадрата ее модуля для уровня с $n=0$ молекулы пропана. Аналогичные графики для функции типа pp изображены на рис 2.

Поверхность $\Psi(\tau_1, \tau_2)$, изображенная на рис.1,а, имеет максимумы в точках (τ_1, τ_2) , для которых $\tau_1 = 120^\circ n$, $\tau_2 = 120^\circ k$, $n, k=0, \pm 1, \pm 2, \dots$. График плотности вероятности (рис. 1,б) симметричен относительно плоскостей $\tau_1 = 0^\circ$, $\tau_1 = 120^\circ$, $\tau_1 = 240^\circ$ и $\tau_2 = 0^\circ$, $\tau_2 = 120^\circ$, $\tau_2 = 240^\circ$ и близок к нулю в точках (τ_1, τ_2) , лежащих в интервале $(120^\circ n + 30^\circ, 120^\circ k + 90^\circ)$. В соответствие с литературными данными можно считать, что молекула совершает крутильные колебания в интервале от -30° до $+30^\circ$, а вероятность состояний за пределами этого интервала ничтожно мала.

Таблица 1

Нижние энергетические уровни E_n внутреннего вращения молекулы пропана и ее дейтерозамещенных

n	Тип волновой функции	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	Тип волновой функции	$(\text{CH}_3)_2\text{CD}_2$	Тип волновой функции	$(\text{CD}_3)_2\text{CD}_2$	n	Тип волновой функции	$(\text{CD}_3)_2\text{CD}_2$
0	p	248,884	p	244,746	p	181,644	15	p	957,222
	pp	248,884	pp	244,746	pp	181,644		pp	957,501
1	p	475,080	pp	471,052	p	345,882	16	pp	963,021
	pp	475,080	p	471,054	pp	345,882		p	963,453
2	pp	505,134	pp	493,013	p	372,831	17	p	988,938
	p	505,137	p	493,014	pp	372,831		pp	989,215
3	p	692,872	p	688,709	p	506,306	18	pp	1016,624
	pp	692,914	pp	688,743	pp	506,306		p	1016,775
4	p	714,881	p	703,474	p	528,920	19	pp	1051,040
	pp	714,948	pp	703,526	pp	528,921		p	1051,068
5	p	753,211	p	734,018	p	559,588	20	p	1086,888
	pp	753,232	pp	734,033	p	559,588		pp	1088,254
6	pp	899,569	pp	894,256	pp	662,489	21	p	1090,287
	p	900,167	p	894,821	p	662,490		pp	1090,289
7	pp	912,103	pp	901,150	pp	680,112	22	p	1090,590
	p	913,066	p	901,931	p	680,114		pp	1092,078
8	pp	948,567	pp	932,286	pp	707,863	23	p	1123,085
	p	948,981	p	932,522	p	707,864		pp	1124,257
9	pp	992,013	pp	966,359	pp	741,646	24	p	1144,500
	p	992,064	p	966,381	p	741,646		p	1145,436
10	p	1084,996	p	1076,502	p	813,558	25	p	1176,969
	p	1088,466	p	1077,841	pp	813,576		pp	1177,137
11	pp	1092,279	pp	1083,480	p	825,438			
	pp	1097,218	pp	1085,377	pp	825,475			
12	p	1134,549	p	1123,620	p	850,961			
	pp	1136,622	pp	1124,368	pp	850,990			
13	p	1171,623	pp	1149,896	p	882,034			
	pp	1171,956	p	1149,956	pp	882,045			
14			pp	1189,421	p	918,744			
			p	1189,565	pp	918,746			

График для волновой функции типа pp имеет максимумы в точках (τ_1, τ_2) , для которых $\tau_1 = 240^\circ n$ и $\tau_2 = 240^\circ k$ ($n, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), а минимумы в точках с $\tau_1 = 240^\circ n + 120^\circ$, $\tau_2 = 240^\circ k + 120^\circ$, причем минимальные значения $\Psi(\tau_1, \tau_2)$ равны максимальным значениям с противоположным знаком.

График плотности вероятности для полупериодической функции (рис. 2,б) имеет такую же структуру, что и изображенный на рис.1,б и может отличаться только нормирующим множителем.

Расчитанные для пропана и его дейтерозамещенные системы энергетических уровней позволяют определить частоты основных торсионных переходов и сравнить их с имеющимися в литературе значениями крутильных частот. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что вычисленные нами уровни энергии ВВ всех рассмотренных молекул достаточно хорошо согласуются с экспериментом.

Таблица 2

Частоты основных торсионных переходов для пропана и его дейтерозамещенных

Молекула Частота	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{CD}_2$	$(\text{CD}_3)_2\text{CH}_2$	$(\text{CD}_3)_2\text{CD}_2$
Расчет	226,2	226,0 217,7	164,2 151	164,3 134
Эксперимент	223	217 208	173 142	172 142

В заключение заметим, что нижние уровни энергии ВВ молекулы пропана были рассчитаны ранее в [7] и не совпадают с нашими данными. Кроме того, частота основного торсионного перехода (239 см^{-1}), полученная в [7], существенно отличается от эксперимента (223 см^{-1}). Причина, на наш взгляд, заключается в том, что в [7] молекула пропана рассматривается как молекула, содержащая один волчок, а вращение второй группы CH_3 заморожено включением ее в жесткий остов. Очевидно, предложенная интерпретация ВВ неприменима к молекулам такого типа.

Литература

1. Виноградов А.А., Виноградова В.Н. // Изв. вузов. Физика. – 1995.- №10. – С.81-88.
2. Кухтина Е.А. и др. / Иван. гос. текст. академия. – Иваново, 2003. – Деп. в ВИНТИ, №2318, В 2003.
3. Сverdlov Л.М., Ковнер М.А., Крайнов Е.М. Колебательные спектры многоатомных молекул. – М.: Наука, 1970. – 559 с.
4. Внутреннее вращение молекул / под ред. В. Дж. Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510 с.
5. Radom L. and et. // J. Chem. Phys. Soc. – 1972. – V. 94, №7 – P. 2371-2381.
6. Chung-Phillips A. // J. Chem. Phys. – 1988. – V. 88, №3 – P. 1764-1774.
7. Расовский М.Р., Ховрин Г.В., Хомич Н.П. // Изв. Тимир. с.- х.академии. – 1991. - №2. – С.181-185.

ОПТИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАМИ

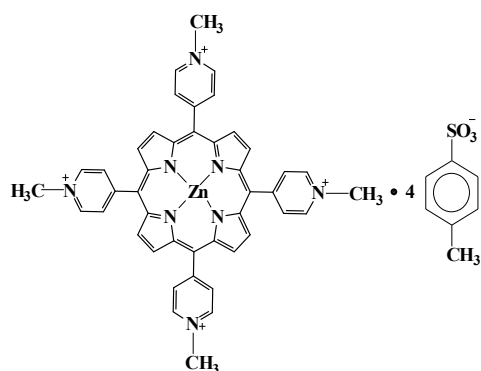
Н.А. Багровская, О.В. Алексеева

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
153045, Иваново, Академическая, 1, e-mail: ova@isc-ras.ru

Актуальной задачей современной химии является создание композитов на основе тетрапиррольных макроциклов и полимеров в связи с перспективами их широкого применения в качестве сенсоров, катализаторов, фотопроводников и материалов медицинского назначения. Получение порфириносодержащих композитов может осуществляться путем иммобилизации тетрапиррольных металлокомплексов на поверхности твердого полимера-носителя или в массе полимера. В качестве полимерной матрицы могут быть использованы полимеры с электронодонорными атомами (O, N, S), что обеспечивает возможность образования экстракомплексов с координационно ненасыщенными металлопорфиринами. Особый интерес представляют новые композитные материалы на основе амфифильных порфиринов с биополимерами. Наличие в полимерах полярных групп позволяет повысить растворимость труднорастворимых металлокомплексов порфирина в воде и водно-буферных системах. Это является необходимым условием для проведения биохимических исследований и создания композитных материалов на основе водорастворимых полимеров.

Целью настоящей работы является получение пленочных композиционных материалов на основе водорастворимых полимеров и макроциклических соединений, изучение оптических свойств и биологической активности полученных композитов.

В качестве объектов исследования были выбраны водорастворимые эфиры целлюлозы: гидроксиэтилцеллюлоза (ГОЭЦ); гидроксипропилцеллюлоза (ГОПЦ), метилцеллюлоза (МЦ), натрийкарбоксиметилцеллюлоза (NaКМЦ), поливинилпирролидон (ПВП). Растворитель - дистиллированная вода. Цинковый комплекс 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфина тетратозилата (ZnTPyP) был использован в качестве модификатора.



Модификацию проводили путем растворения навески полимера (0,2% мас) в водном растворе цинкового комплекса порфирина с различными концентрациями ZnTPyP - $1,36 \cdot 10^{-6}$; $2,4 \cdot 10^{-6}$; $4,35 \cdot 10^{-6}$; $5,72 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Исходные и композиционные пленки получали методом полива 2%-х растворов полимеров на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя до постоянной массы композита. Пленки полимеров были прозрачны и бесцветны, композиционные пленки были слабо окрашены. Толщина пленки составила 0,05 мм.

ИК-спектры отражения полимерных пленок регистрировали на спектрометре "Avatar 360 FT-IR E.S.P." с использованием приставки SMART MULTU-BOUNCE HATR, кристалл: ZnSe 45°, детектор DTGS-KBr в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹, разрешающая способность от 5 до 6 см⁻¹. УФ-спектры поглощения растворов металлопорфирина и композитов записывали на спектрофотометре U-2001 HITACHI в диапазоне длин волн 200-800 нм.

Проверку пленок на бактерицидность проводили по отношению к грамположительным *Staphylococcus aureus* и грамотрицательным *Escherichia coli* бактериям,

а также грибам *Candida albicans*. Осуществляли посев "газоном" в чашках Петри на поверхность мясопептонного агара по 1,5-2 мл взвеси каждой тест-культуры, содержащей 500 млн микробных клеток в 1 мл. Чашки с образцами выдерживали в термостате в течение 20-24 часов, затем регистрировали отсутствие или наличие зоны задержки роста тест-культур вокруг исследуемых образцов пленок.

Исследование ЭСП цинкового комплекса порфирина в интервале концентраций от $1,365 \cdot 10^{-6}$ до $5,72 \cdot 10^{-6}$ моль/л в водных растворах показало отсутствие сдвига положения полос поглощения в спектрах (рис.1). Представленные данные свидетельствуют о мономерной форме существования этих соединений в водных растворах.

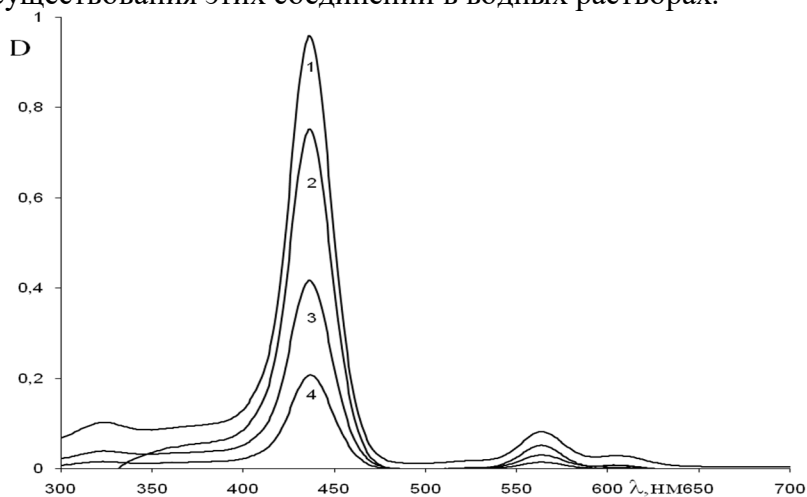


Рис.1. Электронный спектр ZnTPyP в воде с концентрациями металлокомплекса: 1) $C=5,72 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 2) $C=4,35 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 3) $C=2,4 \cdot 10^{-6}$ моль/л; 4) $C=1,36 \cdot 10^{-6}$ моль/л.

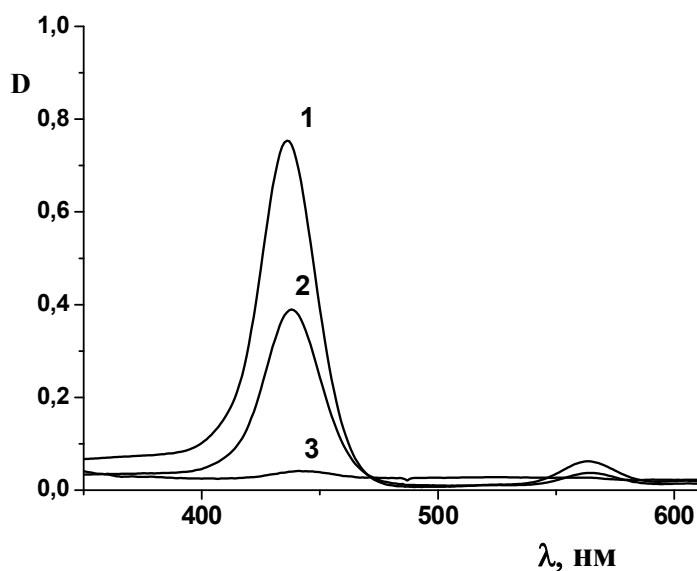


Рис.2. Электронный спектр ZnTPyP с концентрацией - $4,35 \cdot 10^{-6}$ моль/л: 1) в воде; 2) в системе H_2O -ГОЭЦ; 3) электронный спектр ГОЭЦ в воде.

Определение характера взаимодействия между цинковым комплексом порфирина и полимером в водных растворах и пленках было проведено с использованием методов УФ и ИК-спектроскопии. Электронные спектры поглощения ZnTPyP в водных растворах и в системах, содержащих полимеры ГОЭЦ, ГОПЦ, МЦ, NaKMЦ и ПВП, обнаруживают большое сходство. Существенным отличием ЭСП ZnTPyP в полимерсодержащей системе от спектра металлокомплекса в воде является снижение интенсивности аналитических полос

поглощения при сохранении положения максимума при всех концентрациях металлокомплекса (рис.2, табл.1).

Исследуемые полимеры в этом диапазоне длин волн интенсивных полос поглощения не имеют. Однако, для системы ZnTPyP-NaKMЦ-H₂O при концентрациях металлокомплекса $2,4 \cdot 10^{-6}$ и $5,72 \cdot 10^{-6}$ моль/л наблюдается сдвиг полосы $\lambda=436$ нм на 4 нм в длинноволновую область и небольшое увеличение оптической плотности (табл.1). Следует отметить, что влияние природы полимера на оптические свойства макрогетероцикла в большей степени проявляется при малых концентрациях металлокомплекса ($1,36 \cdot 10^{-6}$ моль/л), табл.1. При этом эфиры целлюлозы оказывают большее влияние на интенсивность поглощения ZnTPyP комплекса по сравнению с ПВП. На основании данных электронных спектров ZnTPyP в полимерсодержащих системах, можно предположить, что в водных растворах исследуемые полимеры способны образовывать экстракомплексы с металлопорфиринами.

Таблица 1

Влияние природы полимера на характеристики ЭСП ZnTPyP в полимерсодержащих системах при различных концентрациях металлокомплекса

Концентрация ZnTPyP $C \cdot 10^6$ моль/л	Полимер	λ_{\max} , нм	D
1,36	-	436	0,257
	ГОЭЦ	440	0,085
	ГОПЦ	439	0,082
	МЦ	439	0,113
	NaKMЦ	440	0,195
	ПВП	437	0,125
2,4	-	436	0,408
	ГОЭЦ	438	0,355
	ГОПЦ	437	0,331
	МЦ	438	0,307
	NaKMЦ	440	0,452
	ПВП	436	0,377
4,35	-	436	0,753
	ГОЭЦ	438	0,440
	ГОПЦ	438	0,398
	МЦ	438	0,551
	NaKMЦ	440	0,729
	ПВП	437	0,557
5,72	-	436	0,958
	ГОЭЦ	437	0,770
	ГОПЦ	439	0,675
	МЦ	438	0,733
	NaKMЦ	440	1,003
	ПВП	438	0,934

Дополнительная информация о характере взаимодействия металлопорфирина с функциональными группами полимеров была получена из анализа колебательных спектров

исходных и модифицированных пленок. В качестве примера приведен анализ ИК-спектров исходной пленки NaKMЦ и пленки, модифицированной металлокомплексом. В спектре модифицированной NaKMЦ пленки наблюдается сдвиг максимума полосы, соответствующей ионизированной карбоксильной группе при 1585 см^{-1} на 4 см^{-1} в коротковолновую область. Изменение относительных интенсивностей ряда характеристических полос в спектре модифицированной пленки представлены в табл. 2. На основании полученных спектральных данных можно полагать, что центральный атом металлопорфирина взаимодействует с кислородсодержащими группами полимера.

Таблица 2

Относительные интенсивности полос поглощения в спектрах исходных и модифицированных пленок NaKMЦ.

Отнесение полос	Пленка NaKMЦ		Модифицированная пленка NaKMЦ+ZnTPyP	
	$\nu, \text{см}^{-1}$	D/D ₉₁₃	$\nu, \text{см}^{-1}$	D/D ₉₀₈
$\nu_{\text{C=O}}$	1727	1,42	1732	1,51
$\delta_{\text{C-H}}$	1375	0,83	1375	0,81
$\nu_{\text{C-OO}}$	1585	3,75	1581	3,51
$\delta_{\text{C-H}}$	913	1.00	908	1.00

Водорастворимые катионные амфифильные порфирины, в отличие от анионных и нейтральных аналогов, обладают ярко выраженной антибактериальной активностью в отношении грамотрицательных бактерий, а также противовирусной и противогрибковой активностью. Установлено, что катионные порфирины способны селективно связываться с нуклеиновыми кислотами и расщеплять их, вызывая гибель бактерий.

В результате испытаний исходных и модифицированных пленок на бактерицидные свойства по отношению к грамположительным *Staphylococcus aureus* и грамотрицательным *Escherichia coli* бактериям зафиксирована полная гибель бактерий под образцами пленок, модифицированных ZnTPyP комплексом. Следует отметить, что динамика инактивации бактерий сохраняется в течение месяца. Вероятно, одной из причин гибели бактерий является адгезия бактериальных клеток на поверхности модифицированного полимера. В результате повреждается клеточная мембрана, происходит разрушение стенки клетки, что приводит к ее гибели.

Испытания полимерных пленок на грибоустойчивость показали, что все пленки, модифицированные металлокомплексом порфирина, обладают фунгистатической активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 10-03-00305-а).

NATURAL FIBRES: A BLUE PRINT FOR ECOFRIENDLY TEXTILES & BIOCOMPOSITES

Wandera Johnnie Wafula, Rwawiire Samson.

Department of Textile Engineering, Busitema University, P.O Box 236, Tororo, Uganda.

ABSTRACT

An urgent need of new materials with potential of reduction of emissions thus reducing the carbon footprint such as to adapt to climate change is the foremost reason for looking at alternative environmentally friendly sustainable materials with a renewable component. Natural fibres after extraction and pre-treatment processes can be applied in natural fibre composites and some can be blend with cotton and other fibres, tailoring their respective properties along the way of production of multifunctional bioproducts, fabrics inclusive. This paper discusses the environmental impact of commonly used natural fibrous materials, reviews the current developments in the industry and summarizes the benefits of the by-products.

Keywords: Natural Fibres, Biocomposites, Sustainable Development

INTRODUCTION

Worldwide, engineers are looking for niche products whereby companies will boost production processes. The quest for materials which are environmentally friendly, to mitigate global warming effects is on the agenda of industrialized nations and recommendations are put forward for production of recyclable, bio-degradable products or materials with zero emissions. Transition to a more sustainable bio-based economy, as a political consequence of the Kyoto protocol on global climate change, includes a shift from petrochemical (raw material for synthetic fibres) to renewable sources (*United Nations Framework Convention on Climate Change*). As a major renewable resource, ligno-cellulosic fibres derived from structural plant tissues will play an important role in this transition [1]. The ecological “green” image of cellulosic fibres is the leading argument for innovation and development of products which are biodegradable and can be applied to different service and manufacturing entities such as automotive industries, building and construction, geotextiles and horticultural. The textile, manufacturing and transport industries are looked at in the implementation of renewable or eco-friendly materials. Since the inception of manmade fibres after World War II, there has been a sudden decrease in consumption of natural fibres due to the mass production of synthetic fibres.

For instance in 1990, natural fibres accounted for over 60% of global fibre supplies, this came down to 43% in 2000 and fell further to 41% in 2009 given the drop in cotton production. [1] Biomass is envisioned to contribute tremendously towards extraction of raw materials from renewable resources. The need for lightness of materials with superb performance characteristics has sparked interest in lightweight composite materials. Natural fibre composites combine low density with excellent mechanical properties and this could have a double impact in this respect. Application of natural fibres to act as reinforcements has been around for centuries. In biblical times, ancient Israel used straw to reinforce mud bricks whereas Egyptians used plywood to prevent thermal expansion. Although synthetic fibres have been around ever since the 20th century, and their contribution towards fuel economy in automotive and aerospace industries is unparalleled, there’s a considerable increase in the application of natural fibrous materials as reinforcements. This doesn’t mean a step back to the mud age, but the need to utilize available renewable resources which could save the planet.

***Corresponding Author:** Ing. Samson Rwawiire, Department of Textile Engineering,
Faculty of Engineering, Busitema University,
P.O Box 236, Tororo, Uganda.
Tel. +256-776-369920; Email: rsammy@eng.busitema.ac.ug

Natural fibres are classified as those from the stem (bast fibres); leaves, fruit, straw, animal, wood and mineral fibres. Table 1 below highlights the major natural fibre categories and the respective types.

Table 1 Major Natural Fibre Classifications

	Category	Types
Vegetable Fibres	Bast fibres	Jute, flax, kenaf, industrial hemp, ramie, vine, rattan, banana pseudostem, nettle, okra, paw-paw, Sugar cane, Hibiscus
	Leaf fibres	Sisal, pineapple, Fique
	Fruit fibres	Coconut (Coir)
	Straw fibres	Wheat, Rice, Corn, Barley, Bamboo, Grass, Water hyacinth
	Seed fibres	Kapok, Cotton
	Wood fibres	Different types of wood: Soft wood, Hard wood e.g. pine
	Animal Fibres	Silk, Animal hair (e.g.wool)

Tropical countries boast of a variety of tropical plants with potential of fibre production. Some are domestically cultivated others grow in the wild. It's envisaged that second generation biomass (unused plants, residues of food production, biotechnology and biorefinery) will be preferred [2]. The major reason of applying of fibres is because a material existing in fibrous form typically makes it stronger in fibre direction, compared to it being in bulk form, this therefore makes these materials suitable to act as reinforcing agents. Sustainable, ecofriendly plant fibres are now anticipated to be economically viable and would lead to various industrial applications. Due to the increased demand of eco-friendly materials, there is a growing interest in bio-based or "green composites", also referred to as biocomposites or natural fibre reinforced composite materials.

ADVANTAGES OF NATURAL FIBROUS MATERIALS

There's a need to adapt to climate change while maintaining food production especially in countries where the raw materials are to be sourced. The concept of 'climate-smart agriculture' must achieve the triple goal of increasing food production, helping farmers to become resilient to climate change and reducing emissions. [3] The benefits of the natural fibres is that the stems and leaves which are usually discarded; as well as high yielding non-food crops that can be grown on marginal or degraded land, means that food resources are not depleted. The advantages of natural fibres are summarized as below [4]

Environmental Aspects: Plant fibres are renewable resources, are easily biodegradable and need low energy demands in production.

Biological Aspects: Since natural fibres and biocomposites, their raw materials are organic compounds from natural resources, there's no health hazard in handling compared to synthetic fibres and their respective composites whereby workers are in constant hazardous environments full of dangerous fumes and chemicals.

Production Aspects: Natural fibres are non-abrasive and exhibit great formability.

Component Weight Issues: Natural fibres are light weight (less than half the density of glass fibres).

Financial Aspects: Natural fibres are very cheap in comparison to glass fibres.

General Aspects: Natural fibres show a safer crash behavior in tests (i.e., no splintering). They are also available on a worldwide basis. In addition, they exhibit good thermal insulating and acoustic properties due to their hollow tubular structures.

ENVIRONMENTAL IMPACT

Irrespective of the type of fibres, the environmental impact can occur from cultivation, transport of raw materials, production, usage and disposal. There are grave consequences associated with the production of manmade fibres such as the generation of hazardous air emissions, high energy consumption, non-degradability etc., however the leading problems associated with the natural fibre industry particularly plant fibres is majorly associated with the use of pesticides and fertilizers.

The table below summarizes the positive and negative environmental impacts of the natural fibre industry vis-à-vis synthetic fibres.

Table III Environmental Impact of Natural Fibres

FIBRE	POSITIVE	NEGATIVE
Plant Fibres	<ul style="list-style-type: none"> • Renewable • Readily available • Needs less processing • Biodegradable • Reusable and recyclable • Most need no fertilizers 	<ul style="list-style-type: none"> • Insecticides are required for some varieties such as Cotton. • Mechanized harvesting methods take a toll on the environment • Water retting process of extraction of fibres produces polluted waste water. • Increase in Biochemical Oxygen Demand due to use of enzymes and water.
Animal Fibres	<ul style="list-style-type: none"> • Renewable • Readily available • Animals graze on unused land. • Naturally fire retardant • Biodegradable • Can be easily cleaned • Reusable and recyclable • Fibre is used in least processed state • Need no insecticides 	<ul style="list-style-type: none"> • Scouring of wool can consume a lot of water and chemicals thus producing polluted water. • Heavy metal dyes are often used.
Synthetic Fibres	<ul style="list-style-type: none"> • Melt spinning is often used and cleaner than dry and wet spinning 	<ul style="list-style-type: none"> • Long line of processing • Involves use of carcinogenic chemicals and heavy metals. • Processing leads to a strong unpleasant odor. • Non-degradable • Non-renewable • No recycling infrastructure • Health hazardous dyes are used. • High energy consumption during processing.

		<ul style="list-style-type: none"> • Manufacturing produces nitrous oxide a green house gas (Nylon) • Harmful to the environment after disposal. • Produces highly toxic substances deemed to cause cancer.
--	--	--

CURRENT DEVELOPMENTS

Cultivation

Worldwide, cotton (*Gossypium sp.*) is still the major provider of fibre for textile fabrics. Recently plant based fibres like flax, hemp; nettle and kenaf which have been used to provide fibre in the western world have attracted renewed interest in textile and industrial composite applications. Fibre nettle (*Urtica dioica*) is a perennial plant with unligified sclerenchymatic fibres in the bark. The plant which grows freely in the wild and of late is being cultivated in Europe for the production of fibre, is a rich source for textile fibre just like flax (*Linum usitatissimum*) and hemp (*Cannabis sativa*). Fibre nettle or stinging nettle was used extensively before other cheaper fibres became readily available. Fibre nettle was cultivated in central Europe during the 19th century until the Second World War; it has a history of being used as a fibre plant in Germany and Austria. Banana fibre, a ligno-cellulosic fibre, obtained from the pseudo-stem of the banana plant (*Musa sepientum*), is a bast fibre with relatively good mechanical properties. Banana pseudostem is usually discarded as a waste and fibres are not usually extracted, although the banana fibres have relatively high value as shown in the table below (2008 prices)

Table II: Banana Fibre Prices

Natural Fibre	Price (\$/kg)
Flax	0.15 – 0.21
Hemp	0.15 -0.60
Kenaf	0.15 – 0.30
Banana	0.43 – 0.81

Fibre plants are available especially in most tropical countries; however Europe and America are now cultivating industrial hemp, kenaf and nettle for the production of fibres for composite reinforcement and textiles. Table IV below summarizes the most commonly used fibres and promising fibres and where they can be obtained.

Table IV: Main Fibre Producing Countries

Fibre	Country
Hemp	Europe; China
Kenaf	India, China, Europe
Nettle	Europe
Sisal	Kenya; Tanzania
Flax	China, Europe
Ramie	China

Abaca	Phillipines
Pineapple Leaf Fibre (PALF)	Most tropical countries
Banana	Most tropical countries
Barkcloth	Uganda
Coir	Vietnam; India; Sri-Lanka
Bamboo	China, India, Sri-Lanka
Agave	Columbia, Cuba
Jute	Bangladesh; India

Fibre Extraction & Processing

Different technologies for fibre extraction have been fronted. One of the goals of the studies which have so far been done is to preserve the fibre strength for the intended applications. Hand scrapping, wet retting and mechanical extraction techniques are employed in the industry. Pineapple leaf fibres are usually extracted using a hand scrapping method, whereas a method of soaking the leaves such that some of cellulose material decomposes followed by hand scrapping has been applied by *Chee-Ming Chan 2011*. [22] Both mechanical and hand scrapping methods are used for extraction of Banana pseudostem fibre. Banana fibre extracting machines also known as mechanical decorticators [6] have been developed in India during the last three to five years. Fibre nettle is extracted through wet retting.

Fibre Treatments

Surface modification of the fibres is applied to improve wetability, fibre-matrix adhesion, strength and impact resistance.

Scouring, dyeing, bleaching are successful and the results are satisfactory. Products where their environment of application need to be fire-retardant are treated with fire-retardant chemicals. Other fibre treatments such as anti-rotting, anti-mildew and hydrophobicity have been developed.

Bioresins

Researchers and industries have been successful in production of biopolymers (Poly lactic acid, starch and cellulose plastics) from natural source feedstock such as potato, corn and wheat. Future avenues such as corn stalks are being explored. There has also been production of hybrid renewable resins (Bio-based: epoxy, polyetheranes) from both natural and petroleum sources. Renewable resins from petroleum sources (Easter bio, ecoflex) have been commercialized.

With increasing cost of petroleum and the energy attached in producing synthetic resins, the bioresin industry is projected to rise.

Production Technology

Natural fibres are unstable at high temperatures therefore the production process are meant to minimize fibre breakage and degradation. Natural fibre volume fraction and fibre orientation are important parameters put in consideration during the manufacturing process. Natural fibres are used in different forms such as unidirectional, random orientated, woven fabric, grind and compounded with the matrix.

APPLICATIONS

Research has been done whereby kenaf, hemp and sisal reinforced composite applications being applied in automotive industries. However there's still work to be done on the application of tropical fibres of pineapple leaves, banana pseudostem, water hyacinth, okra, barkcloth and nettle as reinforcement in composites, particularly with natural resins.

Worldwide, extraction of fibres from banana pseudostem, pineapple leaves, sisal and nettle has already been done, however development of novel sustainable approach to utilization of selected plant fibres for value added bioproducts is still in infancy since bulk of the work has been left at research level and application is still minimal.



Fig. 1. Model Products of Biocomposite Materials
Image Courtesy of BIOCOMP Project

CONCLUSION

The safety and environmental friendliness of the natural fibre industry has been reviewed. With dwindling petroleum sources, natural fibres and bio-polymers are envisaged to replace synthetic fibres and the most common petroleum based polymers. The increasing application of natural fibres and their composites in automotive, construction, leisure and other service industries is on-going. Research and Development is promising in this field.

REFERENCES

1. The environmental impact of fibre crops.: Jan E.G. van Dam and Harriëtte L. Bos
2. New classes of Engineering Composites Materials from Renewable Resources, BIOCOMP Project Report, November 2008.
3. Spore Magazine
4. Applications of Bicomposites in Building Industry, Mahsa Golbabaie, Department of Agriculture, University of Guelph, December 2006
5. Yusran Payae, Natinee Lopattananon.: Adhesion of pineapple-leaf fibre to epoxy matrix: The role of surface treatments. Songklanakarim Journal of Science and Technology, 31(2), 189-194, Mar–Apr. 2009
6. Samrat Mukhopadhyay, Raul Fanguero, Vijay Shivankar. Variability of Tensile Properties of Fibres from Pseudostem of Banana Plant. Textile Research Journal 2009 79:387

7. Salem Sghaier, Fayrouz Zbidi, Midi Zidi. Characterization of Doum Palm Fibres After Chemical Treatment. *Textile Research Journal* 2009 79:1108
8. Munirah Mokhtar, Abdul Razak Rahmat, Azman Hassan. Characterization and Treatments of pineapple leaf fibre thermoplastic composite for construction application. VOT 75147
9. Lina-Herrera Estrada, Carol Ochoa, Saeed Huda, Haibin Ning, Selvum Pillay, Uday K, Vaidya. Processing and Characterization of Natural Banana fibres and their composites, AL 35294 -4461.
10. O'Donnell, A., Dweib, M.A., Wool, R.P., Natural fibre composites with plant oil-based resin. *Composites Science and technology*, 64:1135-1145 (2004)
11. Pervaiz, M., Sain, M.M., Sheet-nolded polyolefin natural fibre composites for automotive applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 288:553-557 (2003)
12. Panthapulakkal, S., Sain, M.M., Injection-molded short hemp fibre/glass-reinforced polypropylene hybrid composites – mechanical, water absorption and thermal properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 103:2432-2441 (2007)
13. Reck, B., Turk, J., Thermall curable acqueous acrylic resins – a new class of duroplastic binders for wood and natural fibres. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 272:5-10 (1999)
14. Silva, J.G/L., Al-Qureshi, H.A., Mechanics of wetting systems of natural fibres with polymeric resin. *Journal of Materials Processing Technology*, 92-93:124-128 (1999)
15. Liu, W., Thayer, K., Misra, M., Drzal, L.T., Mohanty, A.K., Processing and physical properties of native grass reinforced biocomposites. *Polymer Engineering and Science* (2007)
16. Reddy, N. Yang, Y., Characterizing natural cellulose fibres from velvet leaf (*Abutilon theophrasti*) stems. *Bioscience Technology*, 99:2449-2454 (2008)
17. Lina Herrera_estrada, Selvum Pillay, Uday Vaidya, Banana fibre composites for automotive and transportation applications
18. Laly A. Pothana, Zachariah Oommenb, and Sabu Thomas, “Dynamic Mechanical Analysis of Banana Fibre reinforced Polyester Composites”, *Composites Science and Technology*, **63(2)**(2003), pp. 283–293.
19. T. Corbière-Nicollier, B. G. Laban, L. Lundquist, Y. Leterrier, J. -A. E. Månson, and O. Jolliet, “Life Cycle Assessment of Biofibres Replacing Glass Fibres as Reinforcement in Plastics”, *Resources, Conservation and Recycling*, **33(4)**(2001), pp. 267–287.
20. L. A. Pothan, T. Sabu, and Neelakantan, “Short Banana Fibre Reinforced Polyester Composites: Mechanical, Failure and Aging Characteristics”, *J. Reinforced Plastics and Composites*, **16(8)**(1997), pp. 744–765.
21. S. Joseph, M. S. Sreekala, Z. Oommen, P. Koshy, and T. Sabu, “A Comparison of the Mechanical Properties of Phenol Formaldehyde Composites Reinforced with Banana Fibres and Glass Fibres”, *Composites Science and Technology*, **62(14)**(2002), pp. 1857–1868.
22. Chee-Ming Chan, “Effect of Natural Fibre inclusion in Clay Bricks: Physico-Mechanical Properties”, *World Academy of Science, Engineering and Technology* 73 2011
23. Wimonrat Sricharussina, Preechaya Ree-iama, Wanvichit Phanomchoenga, Siwapol Poolperma “Effect on the enzymatic treatment on the dyeing of pineapple leaf fibres with natural dyes”, *ScienceAsia* 35 2009
24. Supriya Mishra, Amar K. Mohanty, Lawrence T. Drzal, Manjusri Misra, Georg Hinrichsen, “A Review on Pineapple Leaf Fibres, Sisal Fibres and their Biocomposites” *Macromolecular Materials and Engineering Vol. 289, Issue 11, pp.955-974*

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА ДИСПЕРСИЕЙ АЛЮМОСИЛИКАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Е.Л.Владимирцева, Л.В. Шарнина, М.А.Вельбой

Ивановский государственный химико-технологический университет

При разработке новых технологий отделки текстильных материалов необходимо принимать во внимание факторы экологичности, экономичности и технологичности производства. При этом использование новых, нетрадиционных для текстильной промышленности веществ и технологий, позволяющих комплексно модифицировать свойства материалов, снизить или исключить потребление экологически опасных химикатов и красителей, уменьшить промышленные выбросы и сократить производственные расходы, может иметь хорошую перспективу для внедрения в отделочное производство.

На кафедре ХТВМ ИГХТУ уже не первый год проводятся исследования по применению природных и синтетических алюмосиликатов в технологии отделки текстильных материалов. Несмотря на то, что природные силикатные системы благодаря своей сорбционной способности широко используются в различных областях техники, сведения о практическом применении их в текстильной промышленности ограничены. Вместе с тем, уникальные свойства этих минералов открывают широкие перспективы их успешного использования в текстильной химии. Способность соединений кремния поглощать УФ-излучение и преобразовывать его в тепло дает возможность применять их для повышения устойчивости окрасок к выцветанию; гидрофобизирующие свойства оксида алюминия – в процессах заключительной отделки; ионообменные – при перекисном отбеливании; способность алюминия образовывать комплексы с красителями – в крашении и т.п.[1-3].

Результаты проведенных ранее исследований убедительно доказали эффективность использования алюмосиликатов для целенаправленной модификации свойств шерстяных материалов. Модификация шерсти проводится путем обработки шерстяного волокна в водной дисперсии порошков минералов. В силу специфики своего строения, шерстяное волокно, имеющее поверхностный чешуйчатый слой, при обработке в водной дисперсии алюмосиликатов «захватывает» и фиксирует на поверхности микрочастицы минералов. Такая обработка придает ему улучшенные потребительские и технологические свойства: фиксация в волокне глинистых минералов повышает мягкость, регулирует валкоспособность шерсти, улучшает устойчивость к действию микроорганизмов и УФ-излучения. Возрастают прочностные характеристики волокна, шерсть приобретает способность окрашиваться хромовыми красителями без дополнительной стадии хромирования [2, 4, 5].

Другим путем модификации свойств шерсти является обработка низкотемпературной плазмой тлеющего разряда (НТП). Известно, что воздействие плазмы на шерстяное волокно приводит к изменению аминокислотного состава и сглаживанию чешуйчатого слоя шерсти, что в конечном итоге, дает значительное снижение усадки от свойлачиваемости [6, 7]. Вместе с тем, такое «полирующее» действие плазмы сопровождается появлением нанодфектов, а изменение кислотной емкости поверхностных слоев создают условия для химической и физической сорбции ультрадисперсных порошков и некоторых препаратов.

Таким образом, в настоящей работе решается двойная задача: с одной стороны, предполагается использовать низкотемпературную плазму, тлеющего разряда как инструмент модификации свойств поверхности природного полимера, а с другой стороны,

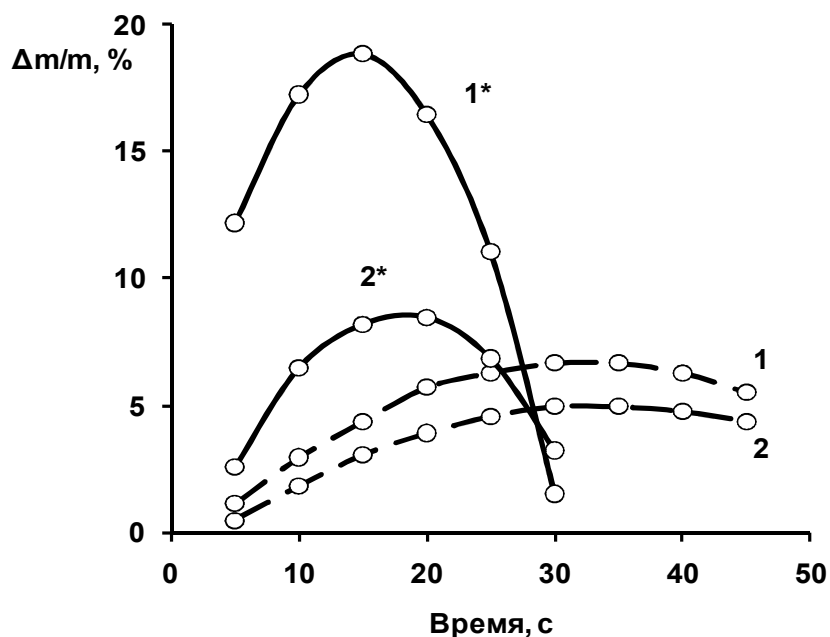
внедрить на эту поверхность нанодисперсии алюмосиликатных порошков с целью модификации свойств самого волокна.

Активацию волокна в низкотемпературной плазме тлеющего разряда осуществляли на лабораторной установке переменного тока промышленной частоты (50 Гц) при плотности тока разряда 1,5 мА/см², давлении газа 100-130 Па в течение 2 - 240 с. После этого шерсть обрабатывали дисперсией алюмосиликатов при постоянном перемешивании на шейк-установке (water shaker type 357) при оптимальных условиях (время - 15 мин; т-ра 30 °С) [4].

В работе использовались алюмосиликаты природного и синтетического происхождения, отличающиеся гранулометрическим и химическим составом, соотношением окислов алюминия и кремния, наличием примесей, которые влияют на сорбционную емкость и цвет минералов.

Оценка сорбции алюмосиликатов шерстяным волокном и влияния на этот процесс плазменной обработки проводилась гравиметрическим методом и выражалась в относительном изменении массы образца по сравнению с исходным ($\Delta m/m$, %).

Результаты сравнения сорбционной способности исходного и плазмоактивированного шерстяного волокна представлены на рисунке. Как видно из рисунка, зависимости изменения массы образцов от времени обработки дисперсией алюмосиликатов и в том и в другом случае носят экстремальный характер. При этом после воздействия на шерсть НТП на кривых наблюдается заметное возрастание максимума и смещение его в область малых времен.



Влияние времени обработки суспензией алюмосиликатов на привес шерстяного волокна:
1;1* – пелгусовская глина; 2;2* - бентонит; * - плазмоактивированное волокно

Ранее было доказано, что при обработке шерсти в дисперсии глин одновременно происходят конкурирующие процессы: сорбция шерстью мельчайшей фракции алюмосиликатов и абразивное истирание волокна более крупными частицами. Вероятно, плазменная обработка, предполагающая также и вакуумирование тканей, «вскрывает» структуру шерстяного волокна за счет изменения расположения чешуек на поверхности. Это сопровождается увеличением размеров пор и пустот, свободного объема. При помещении активированного волокна в водную суспензию свободный объем шерсти заполняется быстрее и в него вместе с водой больше проникает нанодисперсии глинистых минералов, оставшаяся более крупная абразивная часть истирает волокно. Кратковременная экспозиция

в плазме позволяет одновременно сократить время обработки дисперсиями алюмосиликатов и в 2-3 раза повысить сорбцию порошка.

Такое интенсифицирующее влияние плазменной активации на сорбционные процессы может быть целенаправленно использовано для замены периодической схемы обработки на непрерывную, когда время контакта шерсти с дисперсией алюмосиликатов ограничивается несколькими секундами. Как показали исследования (в которых волокно плюсовали в дисперсии алюмосиликатов, промывали, сушили и оценивали изменение массы), исходное волокно практически не «закрепляет» алюмосиликаты на своей поверхности: привес не превышает доли процента. Активированное плазмой волокно способно поглощать и прочно фиксировать до 3-6 % порошков алюмосиликатов, в зависимости от их природы. С учетом полученных закономерностей в характере влияния плазмы на сорбционные свойства шерсти предложен непрерывный способ ее обработки суспензиями глин.

Работа выполнена на базе НИИ Т и К

Литература

1. Блиничева, И.Б. Роль растворимых и нерастворимых силикатов в процессах пероксидного беления текстильных материалов /И.Б. Блиничева, Л.В. Шарнина, С.В. Тихонов //Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. - 2004. - №2. - С.43-47.
2. Шарнина, Л.В. Новые технологии подготовки текстильных материалов из белковых волокон под крашение / Л.В.Шарнина, И.Б.Блиничева, Е.Л. Владимирцева, О.А.Лещева// Мат-лы V Межд. Симпозиума (Россия-Корея-Китай). - Иваново. – 2007. - С.92-95
3. Владимирцева, Е.Л. Применение синтетического алюмосиликата в гидрофобной отделке текстильных материалов / Е.Л.Владимирцева, Л.В.Шарнина, И.Б.Блиничева // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. - 2008. - №4. - С.77-80.
4. Владимирцева, Е.Л. Исследование сорбции алюмосиликатов шерстяным волокном / Е.Л.Владимирцева, Л.В.Шарнина, И.Б.Блиничева, А.С.Желнова, Ю.А.Егорова // Известия вузов, технология текстильной промышленности, - 2010. - № 7. - С.50-54.
5. Владимирцева, Е.Л. Влияние обработки в дисперсии алюмосиликатов на свойства шерстяного волокна / Е.Л.Владимирцева, Л.В.Шарнина, А.С.Желнова // Сб. мат-лов XIV Международного семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» (Smartex-2011). - Иваново. – 2011. - С.66-69
6. Садова, С.Ф. Изменения кутикулы кератинового волокна под воздействием низкотемпературной плазмы / С.Ф.Садова, Т.А.Телегина, А.С. Кечекьян // Изв. РАН. Серия «Биологическая». - 1992. - № 1. - С.142.
7. Беляев Н.Н. Модификация шерстяных и химических волокон обработкой в низкотемпературной плазме / Н.Н. Беляев, Е.А. Рассказова / ЦНИИТЭИлегпром // Текстильная промышленность. - 1983. - № 53. – С. 27.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА ДЛЯ БИОЗАЩИТЫ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.Н. Галашина, Н.С. Дымникова

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных волокон для создания широкого ассортимента новых, не производимых ранее, высококачественных материалов, в том числе антимикробных и биозащищенных. Одним из наиболее перспективных направлений является получение на основе целлюлозных волокон металлокомпозитов серебра. Наноразмерное серебро занимает особое положение в ряду коллоидных металлов в силу своих уникальных оптических свойств, относительной химической инертности и высокой биоцидной активности по отношению к грамотрицательным и грамположительным бактериям, спорам, грибам.

Высказываются предположения, что, высокоселективное воздействие НЧ на биологические культуры обусловлено, прежде всего, большой удельной площадью поверхности частиц и их морфологией. В связи с этим важную роль приобретает разработка химических и физико-химических методов направленного синтеза НЧ серебра в присутствии различных модификаторов (стабилизаторов НЧ).

Цель данной работы заключалась в определении условий формирования металлополимерных композитов серебра (температурно-временные и концентрационные диапазоны) в присутствии различных стабилизаторов и оценке их антимикробной активности.

Основой выбранного нами способа формирования наночастиц серебра является химическая реакция восстановления ионов Ag^+ . Окислительно-восстановительную реакцию осуществляли путем введения восстановителей в раствор соли, содержащий стабилизаторы. Достоинством данного способа синтеза является простота и отсутствие необходимости использования сложного аппаратного оформления. Перенос \bar{e} и образование металлической фазы происходит самопроизвольно в соответствии с термодинамическими характеристиками. Очевидно, что при таком способе синтеза НЧ металлов их размеры, форма, структура, устойчивость и другие характеристики зависят от условий процесса формирования металлической фазы, природы и концентрации прекурсоров.

Для обоснованного выбора исходных концентраций катионов был проведен анализ биологической активности НЧ серебра отношению к грамположительной и грамотрицательной микрофлоре при микробной нагрузке не менее 10^6 кл./мл, различающихся размерами и синтезированных различными способами. В результате показана зависимость биологической активности НЧ от свойств препарата, а, именно, от условий в которых происходит формирование и стабилизация нанообъектов.

Оптические спектры поглощения Ag гидрозолей регистрировали в области 300-500 нм на спектрофотометре Spесord M400 в кварцевой кювете при длине оптического слоя – 1 см. Размеры частиц металла оценивали методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе «Zetasizer Nano ZS».

Методом спектрофотометрического анализа и визуально по изменению окраски растворов выявлены оптимальные условия синтеза наночастиц в растворах Ag^+ в присутствии различных прекурсоров. В качестве последних использовали восстановители различной природы и природные полимерные соединения. Исследование кинетики восстановления серебра ($6 \cdot 10^{-3}$ М) в растворе природных полимеров при температурах 80 и 90 °С показало, что со временем проведения процесса увеличивается интенсивность полосы поглощения металла и смещение ее максимума в коротковолновую область. Эти изменения,

согласно литературным источникам, связаны с уменьшением размера наночастиц и увеличением их числа. Полученные данные наглядно подтверждены спектрами, снятыми методом фотонной корреляционной спектроскопии, согласно которым в исследуемом растворе присутствуют наночастицы серебра с размером преимущественно 40-70 нм.

Проведена сравнительная оценка биозащищенности серебросодержащих нанокompозитов льна, полученных в присутствии стабилизаторов различной природы. Оценку антибактериальной активности льнонанокompозитов серебра проводили методом диффузии в агар на твёрдой среде. В качестве контроля использовали необработанный материал. Чашки Петри в течение суток выдерживали в термостате при температуре 37°C. Проведенные исследования выявили и у Agкомпозитов более высокую эффективность воздействия на грамположительную микрофлору (*Staphilococcus*) в сравнении с грамотрицательной (*Escherichia coli*), зоны задержки роста в первом случае составляют 3-4 мм.

Кроме того, биозащищенность материалов определяли по коэффициенту устойчивости материалов к микробиологическому разрушению после длительного (10-14 дней) их контакта с микрофлорой, включающей совокупность штаммов плесневых грибов и микробиологических культур. Показано, что льнонанокompозиты при содержании в них НЧ серебра не менее 0,07 % проявляют высокую стойкость к биоразрушению и их коэффициенты устойчивости составляют 89-93 %, что значительно превышает норматив.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ КОМПЛЕКСОНОВ

Е.В.Ерохина

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

Создание льноматериалов устойчивых к биодegradации – актуальная задача для современных химиков-текстильщиков. Одним из способов, обеспечивающих высокую биозащиту, является введение в матрицу целлюлозного материала наноразмерных частиц металлов, в частности, ультрадисперсных частиц меди.

Целью работы является получение и стабилизация наноразмерных частиц меди в условиях химического восстановления с применением в качестве стабилизаторов карбоксил- и фосфорсодержащих комплексных соединений - комплексонов. Как правило, стабилизацию наночастиц в растворе обеспечивают различными высокомолекулярными соединениями - фотографической желатиной, поливиниловым спиртом, ПВП, агар-агаром, которые в силу своей пространственной конфигурации препятствуют агрегации наночастиц в растворе, создавая стерические затруднения. Однако перспектива использования недорогих органических комплексообразующих соединений представляется весьма привлекательной. В данном исследовании в качестве стабилизаторов был использован ряд органических хелантов, в том числе моно- и полиаминные аналоги фосфоновой и карбоновой кислот, содержащие от трёх до пяти кислотных группировок.

Основой способа формирования наночастиц меди в нашем случае является химическая реакция восстановления ионов Cu^{2+} . Окислительно-восстановительную реакцию осуществляли путем введения восстановителей в раствор соли, содержащей стабилизаторы. Достоинством данного способа синтеза является простота и отсутствие необходимости

использования сложного аппаратного оформления. В процессе эксперимента варьировали мольное соотношение соли меди и органического лиганда, природу и концентрацию восстановителя, температуру, рН, скорость смешения компонентов, при этом определены параметры и участники химической реакции, при которой удаётся получить стабильные во времени дисперсии наночастиц меди. В отсутствие стабилизатора наблюдается практически моментальное выпадение крупных агрегатов меди при добавлении первых капель восстановителя к соли меди.

Стабильные коллоидные растворы наночастиц благородных металлов в жидкости позволяют наблюдать их плазмонный резонанс, т.е. возникновение специфической полосы поглощения раствора в видимой области, обусловленный малостью размера частиц. Плазмонная полоса поглощения возникает в том случае, если размеры частицы становятся меньше длины свободного пробега свободных электронов в массивном металле. Для меди, как и для серебра и золота, плазмонная частота наночастиц смещается из УФ в видимую области спектра, для всех прочих металлов она смещена в УФ область. С привлечением метода спектрофотометрии доказано образование наночастиц меди, имеющих характеристическую плазмонную полосу поглощения в области 560-590 нм. Оптические спектры поглощения снимались на приборе Specord M 400 в диапазоне длин волн от 300 до 650 нм, при длине оптического пути 10 мм с шагом 2 нм. Методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе «Zetasizer Nano ZS» измерен гидродинамический радиус частиц меди, который изменяется в пределах 5-40 нм в зависимости от природы используемого стабилизатора.

Оценена устойчивость образцов льняного материала, обработанного растворами, в которых методом химического восстановления генерировали наноразмерные частицы меди, к микробиологическому разрушению. Возможная область применения целлюлозосодержащих материалов с наночастицами меди - материалы технического назначения – устойчивые к гниению утеплители для строительства домов, конструкционные элементы в автомобилестроении, экологически чистые теплозвукоизоляционные материалы.

УДК 677.027.653:537.218.

НАПРЯЖЕННОСТЬ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ФЛОКАТОРА ПРИ ВНЕСЕНИИ В НЕГО ОБЪЕМНОГО ЗАРЯДА

З.Р. Сцепуржинская

Московский государственный текстильный университет им. А.Н. Косыгина

Заряженный флок, находящийся в объеме флокатора, изменяет характеристики его электростатического поля, такие, как напряженность и потенциал. Рассмотрим теоретически распределение напряженности электрического поля флокатора при внесении в него объемного заряда и проведем численный расчет для конкретной технологии флокированной нити с целью оценки его влияния. На рис. 1 показана схема флокатора, применяемая в экспериментальной установке для получения флокированной нити (1 – верхний электрод, 2 – нижний электрод).

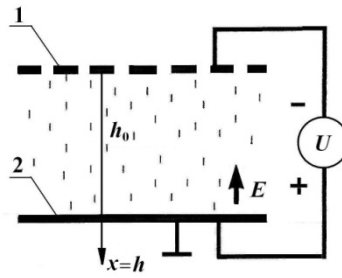


Рис. 1

1. Считаем, что электрофлокатор представляет собой конденсатор, постоянное электростатическое поле которого образовано двумя плоскими бесконечными электродами: 1 – верхний, 2 – нижний. В нашем случае потенциал верхнего электрода задан источником высокого напряжения, а нижний электрод заземлен, т.е. его потенциал равен нулю. Распределение потенциала φ в поле флокатора зависит только от координаты x :

$$\frac{\partial \varphi(x, y, z)}{\partial y} = \frac{\partial \varphi(x, y, z)}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

2. В зоне флокирования выполняется уравнение Пуассона:

$$\Delta \varphi(x) = \frac{\partial^2 \varphi(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x, t)}{\varepsilon \varepsilon_0}, \quad (2)$$

где $\rho(x)$ – объемная плотность заряда, находящегося в объеме флокатора;

$\varepsilon = \text{const}$ – относительная диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – электрическая постоянная, равная $8,854 \cdot 10^{-12}$ (Ф/м), (Кл²/(Н м²)).

3. Рассматриваем начальный момент флокирования, т.е., однонаправленное движение заряженного флота сверху вниз вдоль оси x . Считаем, что весь флок (N волокон), находящийся в объеме флокатора, идет на образование плотности ворса ($1/\text{мм}^2$) и его количество определяется по формуле:

$$N = mt, \quad (3)$$

где $m, 1/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ – количество волокон флота, подаваемых в единицу времени через единицу площади бункера флокатора, что соответствует технологическому параметру – удельному расходу флота, идущему на образование плотности ворса при времени флокирования t (с).

4. Рассматриваем флокатор как изолированную систему, в которой выполняется фундаментальный закон природы – закон сохранения электрического заряда:

$$\sum_{i=1}^N q_i = \text{const}, \quad (4)$$

где N – количество зарядов в системе; q – заряд волокна флота (Кл).

Распределение напряженности \vec{E} электрического поля флокатора при внесении в него объемного заряда в общем векторном виде можно записать:

$$\vec{E} = \vec{E}_1 + \text{div} \vec{E}_2, \quad (5)$$

Значение напряженности электрического поля $E_1(x)$ флокатора в отсутствие объемного заряда равно:

$$E_1(x) = -\int_0^h \frac{\partial U(x)}{\partial x} dx = -\frac{U}{h}, \quad (6)$$

где U – потенциал заряжающего электрода флокатора, равный напряжению, поданному с высоковольтного генератора (кВ); h – межэлектродное расстояние (м).

Поток заряженного флюка, вводимого в электрическое поле флокатора, порождает электрическую индукцию:

$$\operatorname{div} \bar{D} = \rho. \quad (7)$$

Не учитывая дискретный характер распределения заряженного флюка, воспользуемся понятием объемной плотности ρ электрического заряда и для нашего случая запишем:

$$\rho(x=h) = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta q}{h \Delta S} = \frac{1}{h} \frac{dq}{dS}. \quad (8)$$

Воспользуемся дифференциальной формой теоремы Гаусса, устанавливающей связь между объемной плотностью заряда ρ и изменениями напряженности \bar{E}_2 в окрестностях данной точки пространства. Векторы напряженности \bar{E}_2 электрического поля и электрической индукции \bar{D} функционально связаны линейным соотношением $\bar{D} = \varepsilon \varepsilon_0 \bar{E}_2$ и для нашего случая можно в декартовой системе координат записать:

$$\operatorname{div} \bar{E}_2 = \frac{\partial E_2(x)}{\partial x} = \frac{\operatorname{div} \bar{D}}{\varepsilon \varepsilon_0} = \frac{\rho(x)}{\varepsilon \varepsilon_0}. \quad (9)$$

Тогда объемная плотность зарядов в объеме флокатора равна:

$$\rho(x=h) = \frac{qmt}{h}, \quad (10)$$

Напряженность электрического поля $\operatorname{div} \bar{E}_2$, создаваемую потоком заряженного флюка, запишем в виде уравнения:

$$\operatorname{div} \bar{E}_2 = \frac{\partial E(x)}{\partial x} = \int_{x=h_0}^{x=h} \frac{qmt}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{dx}{x} = \frac{qmt}{\varepsilon \varepsilon_0} \ln \frac{h}{h_0}, \quad (11)$$

где $h = 2h_0$.

Таким образом, распределение напряженности \bar{E} электрического поля флокатора при внесении в него объемного заряда в развернутом скалярном виде можно записать:

$$E = -\frac{U}{h} + \frac{qmt}{\varepsilon \varepsilon_0} \cdot \ln \frac{h}{h_0}. \quad (12)$$

Проверим правильность физической модели (12) подстановкой единиц измерений входящих в нее величин:

$$\frac{B}{m} = \frac{B}{m} + \frac{Kл \cdot H \cdot m^2 \cdot c \cdot m}{Kл^2 \cdot c \cdot m^2 \cdot m} = \frac{B}{m} + \frac{H \cdot m}{Kл \cdot m} = \frac{B}{m} + \frac{Дж}{Kл \cdot m} = \frac{B}{m} + \frac{B}{m}.$$

Анализ физической модели (12) показывает, что величина отличия данного электрического поля от однородного при внесении в него объемного заряда будет зависеть от значения $qmt/\epsilon\epsilon_0$.

Проведем численный расчет для конкретной технологии флокированной нити, подставив значения величин в формулу (12), где: E – суммарная напряженность электрического поля (кВ/м), U – потенциал заряжающего электрода флокатора, -70 кВ; h – межэлектродное расстояние, 0,2 м; q – средний заряд полиамидного флока длиной 1 мм, линейной плотности 0,33 текс, равный 10^{-13} - 10^{-12} Кл; m – удельный расход флока, 10^4 - 10^5 1/(с·м²) обеспечивает плотность ворса около 1000 1/мм²; t – время флокирования, 10 с.

Расчеты показывают: напряженность электростатического поля E_1 флокатора равна 700 кВ/м, напряженность электрического поля $div\vec{E}_2$, создаваемая потоком заряженного флока равна 16 кВ/м, что составляет 2,3 % от напряженности электрического поля E_1 флокатора в отсутствие объемного заряда.

Предложенная физическая модель (12) позволяет рассчитать суммарное электрическое поле флокатора при внесении в него объемного заряда флока, что имеет значение для проектирования флокатора.

УДК 691.142.247

О ПРИМЕНЕНИИ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ И РУЛОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЯХ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.В. Федосов, М.В. Акулова, М.В. Таничев

Ивановский государственный архитектурно-строительный университет

Многие технологические процессы легкой, текстильной, целлюлозно-бумажной промышленности, а также при производстве строительных материалов имеют своей целью модифицирование свойств поверхностей природных или синтетических полимерных материалов. Ввиду малой термической стойкости полимеров практически используемые методы плазменной активации процессов их модифицирования ограничиваются низкотемпературной плазмой, к которой относят плазму низкого давления, генерируемую различными типами разрядов переменного тока промышленной частоты, высокой и сверхвысокой частот (тлеющий разряд), а также – коронным и поверхностно-барьерным разрядами атмосферного давления [1].

Модификации поверхностного слоя волокнистых материалов тлеющим разрядом посвящены работы как российских, так и зарубежных ученых. В них рассматривается влияние низкотемпературной плазмы на полимерные, синтетические, природные волокна. Взаимодействие плазмы неполимеризующих газов с полимерными материалами представляет собой процесс травления [2]. В основе процессов травления тлеющим разрядом лежат гетерогенные химические реакции, происходящие на границе двух фаз: твердой и газообразной [3].

Одним из важных аспектов травления является структурное изменение поверхностного слоя полимерных волокон. Большинство авторов, рассматривающих данный вопрос, отмечают изменение рельефа поверхности полимеров [4]. Различные по расположению и размеру поры, пузырьки, сколы, кратеры образуются в зависимости от типа полимера, его структуры и рода плазмообразующего газа. Такие явные изменения в рельефе

происходят при достаточно продолжительном воздействии плазмы и наблюдаются лишь при большом увеличении. Аналогичные зависимости наблюдаются и у волокнистых материалов другого происхождения [2].

Если основной задачей плазменной модификации пленочных материалов является улучшение адгезионных характеристик, то для текстильных материалов большое значение имеет изменение гидрофильных свойств, загрязняемости, крашиваемости и т.п. Важность именно гидрофильных свойств для текстильных материалов обусловлена тем, что независимо от вида текстильного материала, характера организации технологии первой стадией всех жидкостных процессов является смачивание. Равномерность и быстрота смачивания определяют эффективность пропитки материала рабочими составами. [2]. Результаты исследований [2,5] наглядно свидетельствуют о положительном влиянии плазмы практически на все гидрофильные свойства текстильных полотен (табл. 1).

Таблица 1

Влияние плазменной обработки на гидрофильные свойства текстильных материалов

Ткань	Состав	Капиллярность, мм/ч		Смачиваемость, с		$\cos\theta^{**}$	
		исх.	обр.	исх.	обр.	исх.	обр.
Миткаль	Хлопок	132	230	2	1	0,34	0,49
Миткаль*	Хлопок	0	118	>600	1-2	0	0,39
Сорочечная	Хлопок + ПЭТФ	137	211	7	1	0,29	0,47
Сорочечная*	Хлопок + ПЭТФ	0	138	>600	1-2	0,	0,30
Полиэфирная	ПЭТФ	50	105	400	3-4	0,16	0,87
Надежда	ПЭТФ	154	250	4	1	0,25	0,91
Домино	ТАЦ	75	105	150	4-5	0,21	0,93
Капрон	ПА	30	50	600	1-2	0,18	0,92
Скайдре	ТАЦ + ПЭТФ	64	148	155	1-2	0,17\	0,94
Бенефис	ПА + ПЭТФ	40	108	340	1-2	0,16	0,91
Арт. 810803	ПА + ПЭТФ	40	194	>600	1-2	0,20	0,96

*- суровые ткани

** θ - краевой угол смачивания

Наряду с текстильной промышленностью обработку материалов в тлеющем разряде можно применять и в строительной индустрии, в частности при производстве фибробетонов. Для армирования таких бетонов и других материалов с низким модулем упругости используют полимерные волокна, что позволяет увеличить прочность на удар строительных композиций. В качестве полимерных материалов используют полиэфирные, полиакрилатные, полипропиленовые и др. Одним из основных условий получения качественных дисперсно-армированных бетонов является высокая адгезия армирующих волокон к строительной матрице. Однако свойства практически всех неметаллических волокнистых материалов не удовлетворяют данному требованию, а их сцепление со строительным композитом во многом обуславливается силами трения [6]. Низкотемпературные разряды, в свою очередь, позволяют придавать волокнам целый комплекс улучшенных свойств: увеличение гидрофильных свойств, изменение рельефа поверхностного слоя, улучшение прочностных характеристик и др. [2, 7] (табл. 2).

Изменение водопоглощения модифицированных волокон в зависимости от времени обработки тлеющим разрядом

Время обработки в тлеющем разряде, с.	Водопоглощение, %				
	Стекло волокно	Асбест	Полиэфир	Полиамид	Триацетат
необработанные образцы	16	12	58	52	91
15	25	12	61	59	119
30	30	12	63	67	92
45	33	12	64	74	90
60	24	12	70	68	74
75	21	12	79	64	51
90	19	12	72	61	44

В настоящее время проводятся исследования, направленные на изучение влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на изменение гидрофильных и адгезионных свойств рулонных стеновых материалов, в частности обоев. В работе [8] показана зависимость времени смачиваемости ремонтного флизелина от времени его обработки в тлеющем разряде при давлении 100 Па (воздух) и силе тока 100 мА (табл. 3).

Таблица 3

Изменение смачиваемости ремонтного флизелина в зависимости от времени обработки в тлеющем разряде при давлении 100 Па (воздух) и силе тока 100 мА

Время обработки в тлеющем разряде, с	Смачиваемость, с					Средняя смачиваемость, с
	1	2	3	4	5	
Необработанные образцы	720	720	720	720	720	720*
15	0,90	1,03	1,04	0,83	0,95	0,95
30	0,67	0,60	0,55	0,73	0,61	0,63
45	0,50	0,40	0,58	0,35	0,40	0,45
60	0,33	0,40	0,30	0,23	0,30	0,31
90	0,23	0,30	0,25	0,33	0,22	0,27
120	0,25	0,28	0,26	0,24	0,31	0,27

*За указанное время растекания капель не произошло.

Практическая значимость данного эффекта заключается в уменьшении времени пропитки материалов клеевыми и красящими составами, что будет способствовать уменьшению затрат времени для оклеивания поверхностей обоями.

Литература

1. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. – М.: Наука, 2004. – 496 с.
2. Федосов С.В., Мельников Б.Н., Акулова М.В., Шарнина Л.В. Применение тлеющего разряда в строительной и текстильной промышленности. – Иваново: ИГХТУ, ИГАСУ, 2008. – 236 с.
3. Данилин Б.С. Микроэлектроника. /Б.С. Данилин, В.Ю. Киреев// Сер. 3. Электронная техника – Вып. 2 (62). –М., 1976. – С. 58-65.
4. Акулова М.В. Влияние тлеющего разряда на структуру полиэфирных нитей /М.В. Акулова, И.Б. Блиничева, Б.Н. Мельников // Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1981. - № 9.- С. 1143-1146.
5. Шарнина Л.В. Научные основы и технологии отделки текстильных материалов с использованием низкотемпературной плазмы, новых препаратов и способов колорирования. Дис. докт. техн. наук. – Иваново, 2006. – 335 с.
6. Рабинович Ф.Н. Дисперсно-армированные бетоны. – М.: Стройиздат, 1989. – 174 с.
7. Елин В.К. Фибробетон, армированный волокнами, модифицированными плазмой тлеющего разряда. Дис. канд. техн. наук. – Иваново, 2006. – 155 с.
8. Федосов С.В., Акулова М.В., Таничев М.В., Шутов Д.А. Исследование влияния низкотемпературной плазмы тлеющего разряда на гидрофильные свойства ремонтного флизелина. // Вестник МГСУ. 2012. №1. С. 63-67.

УДК 539.264:677.21

АНАЛИЗ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

А.Е. Завадский

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов
Ивановского государственного химико-технологического университета

Гетерогенность физической структуры целлюлозных волокон, существование в них набора фибриллярных образований приводят к формированию различных по размеру пустот (пор) и, следовательно, внутренней поверхности [1]. Указанный фактор, наряду с содержанием аморфной фазы полимера, является характеристикой взаимодействия целлюлозных волокон с реагентами в процессах крашения и заключительной отделки.

Важно отметить, что далеко не всегда проявляется четкая зависимость окрашиваемости целлюлозных волокон от их упорядоченности [2]. Данное обстоятельство указывает на необходимость учета пористой структуры и удельной внутренней поверхности (УВП) целлюлозных материалов при оценке их реакционной способности.

Широкое распространение получило измерение УВП волокон методом сорбции паров инертных газов, например азота [1]. Исследование сухих хлопковых волокон указанным методом показало, что их УВП лежит в пределах от 0,3 до 0,8 м²/г [3], что согласуется с низким содержанием пор. Более высокие значения указанного параметра для природных целлюлозных волокон (1,7 м²/г) приводятся в работе [1]. Необходимо отметить, что при

таких исследованиях значительное влияние на измеряемые параметры может оказывать низкая температура сорбционного эксперимента (-196°C для азота).

Для исследования внутренней поверхности гетерогенных (пористых) материалов используется также метод, основанный на анализе характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР), теория которого разработана для идеальной системы из двух фаз с постоянной электронной плотностью и резким изменением указанного параметра на границе раздела [4, 5], что не всегда выполняется для полимеров и волокон. Кроме этого, алгоритм расчета поверхности раздела фаз по данным МУР включает параметр, зависящий от условий коллимации излучения и формы рассеивающих частиц, что сложно учесть. Решению отмеченных проблем при анализе целлюлозных волокон посвящено настоящее исследование.

В качестве объектов исследования использовали очищенные целлюлозные волокна: вискозные; хлопковые как в исходном состоянии, так и после обработки раствором гидроксида натрия (мерсеризации) в условиях, обеспечивающих полный переход целлюлозы I в целлюлозу II. Образцы готовили из тканей в виде дисков постоянного диаметра, вырубленных шаблоном. Применяли как не прессованные, так и прессованные (400 МПа) объекты.

Анализ осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3, на котором устанавливали малоугловое гониометрическое устройство ГМУ-1, обеспечивающее возможность исследования в широких и малых углах. Применяли излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное сбалансированными Ni- и Co-фильтрами, и съемку проводили по схеме "на просвет".

Исследуемые образцы подвергали сушке в течение 2 часов при 105°C с целью удаления атмосферной влаги и помещали в герметичную ячейку с окнами из ПЭТФ пленки, закрепленную на гониометрической приставке для вращения объектов и дополнительного усреднения параметров дифракции. Интенсивность рассеяния волокнами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации по уравнениям из работы [6].

В качестве примера на рис. 1 представлена кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей сухими хлопковыми волокнами, свидетельствующая о наличии сильного диффузного рассеяния в малых углах, что, в соответствии с теорией Порода [4], связано с поверхностью раздела полимерной матрицы и пустот с разной электронной плотностью.

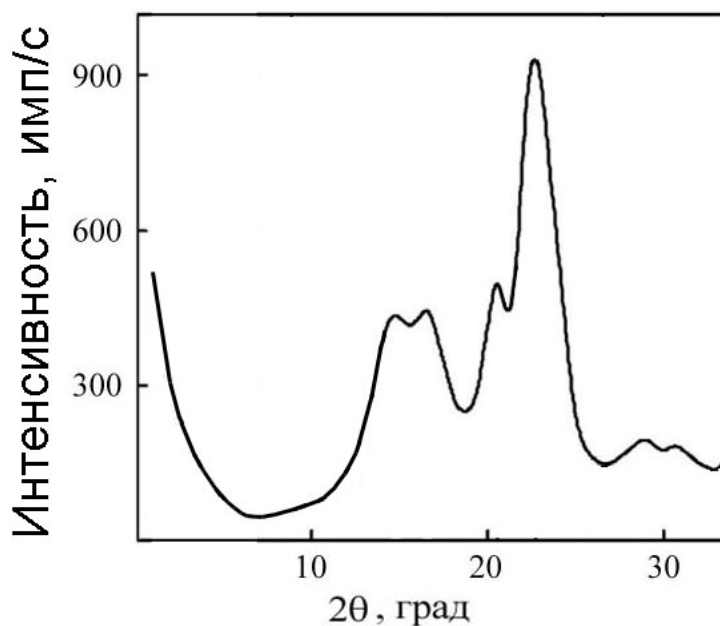


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма сухих хлопковых волокон (после учета фона)

Взаимосвязь внутренней поверхности S пористого тела и параметров дифракции может быть выражена в произвольных единицах следующим образом [7, 8]:

$$I_S(\varepsilon) = \frac{K_1 \cdot S}{\varepsilon^m} + K_2, \quad (1)$$

где ε – угол дифракции 2θ , град; $I_S(\varepsilon)$ – интенсивность рассеяния, обусловленного наличием границы раздела полимерная матрица – пустоты в рассеивающем объеме; m – показатель, определяемый, в частности, условиями коллимации; $K_1 = (\rho_n - \rho_c)^2$ – постоянная величина, зависящая от средней электронной плотности полимера (ρ_n) и среды (ρ_c), заполняющей пустоты; K_2 – коэффициент, учитывающий рассеяние за счет флуктуаций электронной плотности в компонентах системы.

Для сравнительного анализа волокон необходимо использовать удельную внутреннюю поверхность $S_{y\delta}$, приходящуюся на единицу массы полимера. Следовательно, определение $S_{y\delta}$ волокон сводится к нахождению интенсивности рассеяния единицей массы целлюлозы, то есть нормализованной интенсивности $I_S^n(\varepsilon)$. Нормализацию экспериментальных значений интенсивности осуществляли по интенсивности рассеяния внешним эталоном и поверхностной плотности плоских образцов, связанной с рассеивающей массой [9].

Использование системы уравнений (1) для нормализованных значений интенсивности при углах ε_1 и ε_2 позволяет выразить $S_{y\delta}$ волокон

$$S_{y\delta} = \left[I_S^n(\varepsilon_1) - I_S^n(\varepsilon_2) \right] / \left(\frac{K_1}{\varepsilon_1^m} - \frac{K_1}{\varepsilon_2^m} \right). \quad (2)$$

Такой подход обеспечивает исключение из расчетов коэффициента K_2 . Кроме этого, анализ уравнения (2) показывает, что изменение удельной поверхности волокон характеризуется только параметрами рассеяния, заключенными в квадратные скобки.

Удобным вариантом оценки изменения $S_{y\delta}$ является использование образца сравнения. Тогда можно ввести относительную удельную поверхность $ОУП$ образцов:

$$ОУП = \frac{S_{y\delta}}{S_{y\delta,oc}} \cdot 100, [\%],$$

где $S_{y\delta}$ – удельная поверхность анализируемого образца; $S_{y\delta,oc}$ – удельная поверхность образца сравнения. При этом отпадает необходимость учета различий плотности фаз и показателя степени m при расчетах по формуле (2).

В качестве образца сравнения использовали исходные хлопковые волокна и измерения проводили в "хвостовой" части кривой МУР при углах $\varepsilon = 2^\circ$ и 3° . При этом наглядно проявляются различия интенсивности рассеяния, и полезный сигнал, как показал эксперимент, значительно превышает фон.

Результаты определения относительной удельной поверхности целлюлозных волокон представлены в таблице. Статистическая обработка показала, что коэффициент вариации данных при определении $ОУП$ составляет 3,0%.

Уменьшение $ОУП$ хлопковых волокон до 85,9% в результате мерсеризации свидетельствует о нарушении при этом пористой структуры природного материала. Данное явление может быть обусловлено релаксацией внутренних напряжений при образовании щелочной целлюлозы практически по всему объему волокон, подтверждение чему служит полный переход целлюлозы I в целлюлозу II. и частичным нарушением за счет этого их морфологического строения.

Относительная удельная поверхность (*ОУП*) сухих
целлюлозных волокон по данным МУР

Образец	<i>ОУП</i> , %	
	без прессования	с прессованием
Хлопковые волокна (ХВ)	100	56,0
ХВ, мерсеризованные (Ц II)	85,9	43,0
Вискозные волокна	11,4	9,2

Однако следует подчеркнуть, что даже при глубокой структурной перестройке целлюлозы при обработке хлопковых волокон растворами гидроксида натрия поверхность раздела полимерной матрицы с пустотами не претерпевает драматических изменений, что обусловлено сохранением при этом фибриллярного строения волокон.

Для вискозных волокон характерно низкое значение относительной удельной поверхности, составляющее всего 11,4% от указанного показателя для волокон хлопка (таблица), что свидетельствует о незначительном содержании пустот. Данное обстоятельство должно быть обусловлено спецификой получения регенерированных волокон, наличием стадии растворения полимера, когда полностью нарушается морфологическое строение природного материала и, как следствие, его пористая структура.

Существенное уменьшение *ОУП* в результате прессования хлопковых волокон (таблица), приводящего к повышению компактности образцов, является убедительным подтверждением того, что основной причиной малоуглового рентгеновского рассеяния для указанных волокон в сухом состоянии является наличие пустот (пор).

Прессование вискозных волокон практически не сказывается на их относительной удельной поверхности, что согласуется с выводом о низком содержании пустот в указанном материале.

Литература

1. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 368 с.
2. Мельников Б.Н., Кириллова М.Н., Морыганов А.П. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. 232 с.
3. Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. М.: Химия, 1969. 336 с.
4. Porod G. // *Kolloid-Zeitschrift*. 1951. Bd.124. S.83-114.
5. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
6. Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 46.
7. Бекренев А.Н., Миркин Л.И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 246 с.
8. Baldrian J., Plestil J., Stamberd J. // *Collection Chech. Chem. Commun.* 1976. Vol.41. P.3555-3562.
9. Завадский А.Е. // *Химические волокна*. 2004. № 6. С. 28.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА СТАДИИ АВИВАЖИРОВАНИЯ

С.В.Смирнова

Ивановский государственный химико-технологический университет

В ходе текстильной переработки происходит последовательное формирование из волокна ровницы, ленты, пряжи и ткани. Все эти процессы сопряжены со значительными трудностями и эффективность их проведения целиком и полностью определяется комплексом поверхностных свойств перерабатываемых волокон, а следовательно, и деформационными свойствами полупродукта. Как природные, так и синтетические волокна изначально характеризуются фрикционными и электрофизическими свойствами, которые делают текстильную переработку малоэффективной. Возникает необходимость в изменении, модификации поверхностных свойств. Одним из традиционных способов придания текстильным материалам новых фрикционных и электрофизических свойств является обработка замасливающими и авиважными составами. Кроме того, предприятия шерстяной отрасли производят не только чистошерстяные, но главным образом ткани из смеси шерсти с синтетическими волокнами. Необходимы универсальные авиважные препараты, позволяющие наряду с повышением электропроводимости текстильных материалов сглаживать различия фрикционных свойств волокон различной природы и качества. Проведенные исследования показали, что таким требованиям могут отвечать только композиционные препараты на базе нескольких ПАВ и ТВВ с различными свойствами.

Целью настоящей работы явилось повышение эффективности авиважной обработки шерстьсодержащих материалов путем подбора соответствующих текстильно-вспомогательных веществ, выпускаемых отечественной промышленностью. Поиск составных композита проводился на основании комплексной оценки влияния ТВВ на фрикционные и электрофизические свойства, а также прочностные характеристики шерстяных, полиэфирных и смесовых текстильных материалов.

Во время движения волокон и нитей при их трении между собой или с поверхностью другого тела возникают силы электростатического взаимодействия, способные значительно затруднить текстильную переработку вследствие увеличения силы трения, налипания волокон на чесальные валики, образование ворса и т.п. Наиболее эффективным и экономичным способом уменьшения электризации волокон является нанесение на их поверхность антистатических препаратов. Поэтому в состав авиважных препаратов вводят антистатические средства. Для достижения хорошего антистатического эффекта необходимо, чтобы УДС шерстьсодержащих материалов составляло 10^9 - 10^{10} Ом, а УДС синтетических материалов – 10^8 - 10^9 Ом. В работе был исследован целый ряд антистатических препаратов. Сравнительный анализ эффективности использования исследованных препаратов выявил наиболее эффективные антистатики для шерстяного и полиэфирного волокна: Алкамон ОС-3 и Алкамон ОС-2. Обработка волокна в растворах этих антистатиков снижает УДС шерстяного волокна с 10^{12} до 10^9 Ом, а полиэфирного волокна – с 10^{14} до 10^8 Ом. Кроме того, проведенные исследования подтвердили эффективность Алкамонов и для смесовой (шерсть/полиэфир) пряжи: УДС снижается с 10^{14} до 10^8 .

В состав авиважной ванны, кроме антистатического препарата следует добавлять средства, позволяющие изменять фрикционные свойства волокон в необходимом направлении – повышать сцепляемость волокон в ленте, ровнице или пряже и снижать трение волокон о металлические поверхности проводников. В работе проведены исследования по влиянию различных ТВВ на динамический коэффициент трения нитей по

металлу и на разрывную нагрузку волокнистых материалов различной природы, характеризующую сцепляемость волокон друг с другом.

Установлено, что обработка почти всеми исследуемыми эмульсиями вызывает снижение динамического коэффициента трения смесовой ровницы по металлу. В наибольшей степени изменяют фрикционные свойства волокнистого материала, такие препараты, как бутилстеарат и эфиры жирных кислот. При этом положительное влияние этих ПАВ распространяется как на полиэфирные, так и на шерстяные текстильные материалы.

**Фрикционные и прочностные характеристики
волокнистых материалов, обработанных различными препаратами**

№	Наименование препарата	Динамический коэффициент трения по металлу, μ , ед.			Разрывная нагрузка, Р, сН/текс			Разнооттеночность, ΔE	
		шерст нити	поли-эф. нити	смесо-вой ровницы	шерст. нити	поли-эф. нити	смесо-вой ровницы	поли-эф. волокно	шерст. волокно
1.	Жидкий парафин	0,187	0,372	0,236	9,39	14,98	14,15	3,90	3,86
2.	Хлорпарафин-250	0,215	0,350	0,211	9,28	12,99	12,89	3,96	3,84
3.	Хлорпарафин-470	0,204	0,376	0,228	9,43	11,21	13,21	3,22	2,13
4.	ОП-4	0,202	0,308	0,206	9,45	15,78	14,57	6,95	6,49
5.	ОП-10	0,199	0,302	0,223	9,37	15,75	13,37	2,75	5,92
6.	Оксанол О-18	0,186	0,244	0,190	9,33	15,63	13,35	7,98	6,09
7.	Синтанол ДТ-2	0,201	0,271	0,208	9,14	15,49	14,00	4,59	4,18
8.	Синтанол ДС-10	0,179	0,268	0,221	9,36	15,27	16,04	7,56	4,89
9.	Олеокс 5	0,204	0,249	0,178	9,42	15,45	13,33	4,59	4,65
10.	Синтамин ДТ-18	0,196	0,305	0,218	9,33	14,81	13,35	7,51	5,147
11.	Этаноламид ТР	0,223	0,280	0,210	8,68	16,97	18,19	7,05	5,86
12.	Моноэтаноламид	0,222	0,278	0,224	9,14	15,07	16,62	6,40	4,58
13.	Бутилолеат	0,190	0,240	0,239	9,40	15,70	12,70	6,97	7,57
14.	Бутилстеарат	0,205	0,267	0,199	9,17	16,20	13,76	7,32	7,49
15.	Эфиры жирных кислот	0,187	0,235	0,183	9,43	16,01	14,52	1,72	1,62
16.	Необработанный образец	0,228	0,290	0,240	8,55	14,65	16,90		

Смазывающее действие данных ПАВ основано на образовании полимолекулярных ориентированных слоев молекул ПАВ на поверхности волокна. Поверхностный слой ассиметричных молекул ПАВ образует сплошную пленку, которая исключает возможность контактов с полярными группами волокна и тем самым способствует снижению трения скольжения. Однако, слишком большое снижение трения между волокнами, как правило,

вызывает снижение сцепляемости волокон друг с другом, и как следствие, приводит к потерям прочности обработанного материала (таблица). Например, при обработке смесовой ровницы неионогенным ПАВ Олеокс 5, динамический коэффициент трения снижается на 26%, при этом разрывная нагрузка падает на 22%. Такая же зависимость наблюдается и при обработке смесовой ровницы Оксанолом О-18.

Сравнительный анализ прочностных характеристик показал, что отдельные ПАВ, например, эфиры жирных кислот, заметно повышает разрывную нагрузку шерстяных и полиэфирных нитей (на 9,3% и 8,5%, соответственно), прочность же смесовой нити несколько падает. Из всех исследуемых ПАВ, препаратом, обеспечивающим хорошие прочностные характеристики для всех волокнистых материалов, является Этаноламид ТР.

Одно из требований, предъявляемых к авиважной ванне – это минимальное изменение цвета текстильного материала после обработки. Поэтому нами изучено влияние обработок ПАВ на колористические характеристики окрашенного шерстяного и полиэфирного волокна. Наименьшее изменение колористических характеристик вызывают только эфиры жирных кислот. Устойчивость окрасок волокон к мокрым обработкам для всех препаратов 4-5 баллов.

Таким образом, в виде индивидуальных препаратов для авиважной обработки анализируемые ТВВ применяться не могут, так как ни один из препаратов не обеспечивает необходимого изменения фрикционных и деформационных свойств для всех исследованных текстильных материалов. Полученные данные послужили основой для разработки совместно с АО «Ивхимпром» композиционного авиважного препарата – Ивастат ШЛ. Применение препарата позволяет улучшить фрикционные свойства полуфабрикатов – снизить динамический коэффициент трения по металлу на 15-20%, улучшить прочностные характеристики волокнистых материалов – повысить разрывную нагрузку на 8-10% и, наряду с этим повысить электропроводимость, что значительно облегчает проходимость на чесальных и ленточных машинах, снизить обрывность в прядении и ткачестве. Производственные испытания подтвердили эффективность разработанной технологии и нового препарата, что дает возможность рекомендовать их к широкому использованию.

*Работа выполнена на базе НИИ
термодинамики и кинетики химических процессов*

УДК 539.2:547.458.81

УЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ УВЛАЖНЯЕМЫХ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН ПРИ АНАЛИЗЕ ИХ СВОЙСТВ

Н.А.Якунин

Институт химии растворов им. Г.А.Крестова РАН

Результаты проведенных рентгенографических измерений с хлопковыми волокнами различной влажности позволили сделать вывод о том, что надмолекулярная структура хлопковой целлюлозы наиболее равновесна в набухшем состоянии, которое характерно для природных условий ее существования. Важная роль воды проявляется не только в ее необходимости в качестве компонента для биосинтеза целлюлозных материалов природного происхождения (хлопок, лен, джут и т.д.), но и в выполнении ею функций среды, с участием которой происходит дальнейшее формирование надмолекулярной структуры этого биополимера в процессе роста растений. Значительная продолжительность процессов структурообразования в присутствии воды способствует приближению структуры

природной целлюлозы к наиболее равновесному состоянию. Поэтому закономерен тот факт, что в набухшем состоянии хлопковые волокна характеризуются наибольшим содержанием кристаллической фазы и минимальным уровнем ее дефектности. Данное состояние хлопковой целлюлозы целесообразно выбирать в качестве исходного при количественной оценке структурных изменений, происходящих в ней при варьировании влагосодержания [1, 2].

Рассмотрение с этих позиций такого специфического явления, как возрастание при увлажнении прочности текстильных материалов на основе хлопка, наблюдаемого во всей области их влагосодержаний, позволяет легко понять его движущие силы. Происходящая в ходе сбора и последующей переработки нативного хлопка потеря влаги, сопровождается возникновением в волокнах усадочных напряжений. Их деформирующее воздействие приводит к частичной декристаллизации целлюлозы и повышению угла разориентации кристаллитов. Степень отклонения надмолекулярной структуры хлопковой целлюлозы от равновесного состояния в ходе высушивания определяется количеством десорбированной влаги, а также условиями ее удаления [1, 3]. Следствием напряженного состояния высушенных волокон является ухудшение их разрывных характеристик. При повторном поглощении ими воды происходит релаксация возникших внутренних напряжений, что обуславливает протекание процесса совершенствования надмолекулярной структуры волокон. При этом, с точки зрения влияния происходящих структурных перестроек на прочностные показатели хлопка, более значимым является фактор улучшения взаимной ориентации макромолекул и надмолекулярных образований вдоль оси волокон. При увлажнении значительно изменяются также фрикционные и электрические характеристики хлопка, что обусловлено не только перестройкой структуры хлопковых волокон, но в значительной мере связано уже с возрастанием степени подвижности молекул воды и звеньев целлюлозной макроцепи в образующейся системе полимер - низкомолекулярное вещество [4]. В этой связи следует констатировать, что влажность хлопка является одним из наиболее значимых параметров, позволяющим целенаправленно изменять и регулировать свойства хлопковых волокон, которые имеют практическое значение для процессов их переработки.

Проведенные эксперименты показали, что образование в структуре хлопковой целлюлозы в ходе высушивания дополнительного количества доступных надмолекулярных образований, отличающихся по упорядоченности и, соответственно, диффузионной проницаемости по отношению к воде по сравнению с аморфными областями, проявляется в ряде особенностей ее сорбционного поведения при взаимодействии с водой [5]. Особенно явно они проявляются в области малых влагосодержаний целлюлозы, где осуществляется поглощение и массоперенос локализованной воды (выпуклый характер начального участка изотермы, крайняя замедленность конечной стадии десорбции, наличие остаточной влаги).

Необходимо отметить метастабильный характер существования в целлюлозе доступных дезорганизованных участков кристаллической фазы. Они возникают и сохраняются в ней только в условиях действия внутренних напряжений. Уровень последних и, соответственно, доступность дезорганизованной части поверхностного слоя кристаллитов определяется влажностью волокон. При каждом последующем ее увеличении в ходе процесса рекристаллизации структура хлопковой целлюлозы стремится к возвращению в равновесное состояние.

Учет этого обстоятельства важен с той точки зрения, что очень часто расчет различных характеристик целлюлозы, определяемых содержанием в ней неупорядоченных участков, проводят на основе данных об их количестве в сухом состоянии полимера. Между тем, приведенные на рис. 1 данные свидетельствуют о существенном влиянии влажности волокон на их величину. На основе результатов рентгенографических измерений расчетным путем построены кривые, отражающие изменение содержания в увлажненных хлопковых волокнах общего количества доступных для воды участков (кривая 1) и аморфных областей (кривая 2). В общее количество доступных для воды участков, помимо аморфных областей,

входят также образовавшиеся при сушке дефекты кристаллитов, в которые могут проникать небольшие по размерам молекулы низкомолекулярных веществ. Анализ показывает, что общая доступность хлопковой целлюлозы более чем в 1,6 раза возрастает в ходе ее сушки при 20°C, а содержание аморфных областей ~ в 1,4 раза.

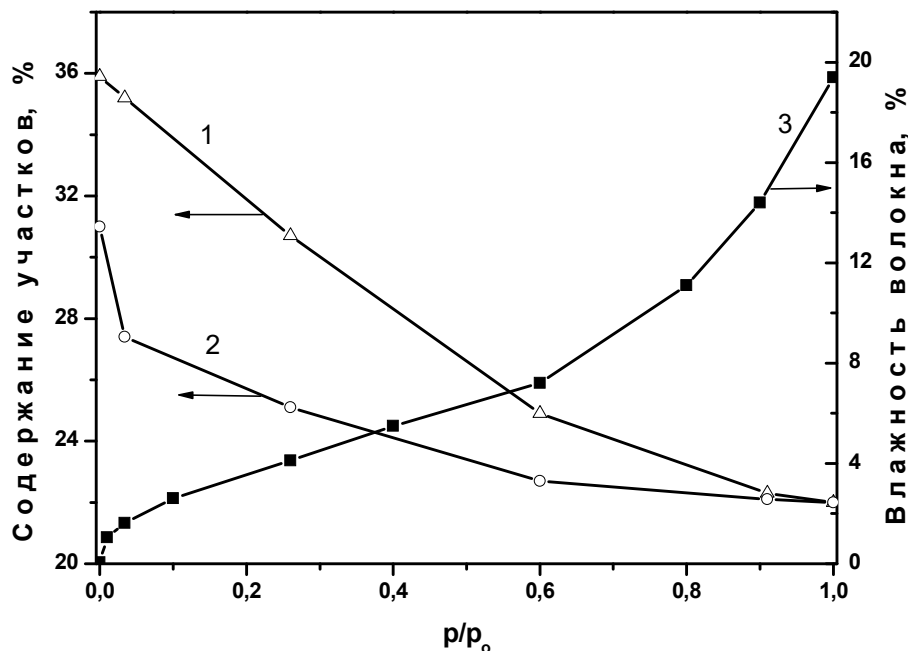


Рис. 1. Зависимость содержания в хлопковых волокнах при 20°C доступных для воды структурных участков (1), аморфных областей (2) и равновесного влагопоглощения (3) от активности водяного пара

Необходимость внесения корректировки, учитывающей изменение соотношения в увлажняемой целлюлозе между упорядоченными и неупорядоченными участками, показывают примеры определения такой сорбционной величины как среднее гидратное число. Оно характеризует количество молекул воды, приходящихся на одну функциональную группу полимера при определенной упругости водяного пара. Для его расчета в случае предельного увлажнения хлопковой целлюлозы, полученная изотерма сорбции воды (кривая 3) была линейризована в соответствии с имеющимися рекомендациями [6] и экстраполирована к значению $p/p_0=1$. Определенное таким образом количество воды, термодинамически совместимой с аморфными областями хлопковой целлюлозы, соответствует 15%-ной влажности волокон. Если вести расчет на содержание аморфных областей в сухой хлопковой целлюлозе (31 %), то среднее гидратное число составит ~1,5. В исследованных хлопковых волокнах содержание аморфных областей при предельном увлажнении снижается до 22%. При расчете на уточненное содержание аморфной фазы на одно элементарное звено целлюлозы приходится 6 молекул воды. Таким образом, скорректированное значение среднего гидратного числа составляет $\approx 2,0$ (2 молекулы воды на каждую гидроксильную группу). Данная величина уже хорошо соответствует физической картине гидратации целлюлозы, согласно которой первично сорбированные молекулы воды образуют с гидроксильными группами полимера водородные связи, а вторичный гидратный слой удерживается за счет более слабых взаимодействий.

При изучении диэлектрической проницаемости увлажненных образцов х/б ткани отмечено заметное увеличение данной характеристики выше 7,2%-ной влажности волокон [4]. Согласно литературным данным [7, 8], в этой области влажности хлопка наблюдается

также более резкое уменьшение его удельного объемного сопротивления и практически полное стекание с него электростатических зарядов. Теоретический интерес представляет выяснение вопроса о том, с какой формой сорбированной влаги связано такое заметное изменение электрических свойств системы. Согласно рис.1 при указанной влажности волокон их доступность для воды составляет около 24%. Пересчет на мольное соотношение компонентов системы целлюлоза – вода показал, что при данной влажности волокон на одно элементарное звено целлюлозы приходится примерно 3 молекулы воды и, таким образом, все доступные гидроксильные группы полимера гидратированы в соотношении 1:1. Из этого следует, что при выше 7,2%-ной влажности волокон в них начинает формироваться вторичный гидратный слой. Образующие его молекулы воды более слабо связаны с целлюлозой по сравнению с первым слоем, что увеличивает их ориентационные возможности. Это и способствует более резкому росту значений диэлектрической проницаемости системы, а также облегчению переноса электрических зарядов в увлажненной целлюлозной матрице.

Принципиальное значение имеет также выяснение вопроса о характере структурных изменений в ходе сушки в граничном с аморфными областями слое кристаллической фазы. В повторяющихся циклах увлажнения-сушка структурные перестройки в поверхностном слое кристаллитов могут либо в значительной степени менять свою дислокацию, т.е. носить статистический характер, либо каждый раз проявляться только в наиболее несовершенных его участках, т.е. быть локализованными. Для оценки характера дислокации доступных участков кристаллической фазы в высушенной целлюлозе проводился специальный эксперимент с использованием реакции термоокисления [9]. Результаты термоокисления в горячем воздухе (150°C) образцов хлопчатобумажной ткани с различными вариантами проведения процесса показали, что реакция более эффективно протекает в условиях, когда после каждого этапа двухчасовой термообработки (общая продолжительность – 14 час) образец подвергается смачиванию водой и высушиванию. Это свидетельствует о статистическом характере происходящих в ходе сушки структурных изменений. В этом случае после каждого высушивания доступными для молекул кислорода становятся все новые участки поверхностного слоя кристаллитов. Поэтому у многократно увлажняемого и высушиваемого образца в реакцию окисления вовлекается больший объем целлюлозной матрицы по сравнению с образцом, структура которого в ходе реакции не изменялась.

На основе выявленных закономерностей изменения кристаллической структуры целлюлозы в процессах увлажнения и сушки могут быть интерпретированы некоторые особенности ее поведения в химических реакциях, которые до настоящего времени не получили удовлетворительного объяснения. Известный факт достижения более высокой степени дейтерирования целлюлозных образцов в условиях, когда реакцию осуществляют многократно и включают промежуточные операции сушки, по сравнению с однократным режимом проведения реакции изотопного обмена, можно объяснить теми же причинами, что и в описанной выше реакции термоокисления. Этот же ресурс повышения доступности целлюлозы для реагентов лежит, по-видимому, и в основе получения образцов с высокой степенью замещения в условиях неоднократного повторения реакций этерификации.

Литература

1. Якунин Н.А., Завадский А.Е., Морыганов А.П. Изменение надмолекулярной структуры хлопковых волокон при сорбции паров воды // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45А., № 5. С. 767.
2. Якунин Н.А., Завадский А.Е. Влияние увлажнения на надмолекулярную структуру хлопковой целлюлозы // Химические волокна. 2004. №6. С. 57.
3. Якунин Н.А., Баранников В.П. Влияние температуры сушки на структурную неравновесность хлопковой целлюлозы // Химические волокна. 2010. №5. С. 46.

4. Якунин Н.А., Баранов А.В. Изучение особенностей изменения ряда свойств хлопковых волокон при увлажнении // Химические волокна. 2012. №1.
5. Якунин Н.А., Завадский А.Е., Якунина Е.Н., Морыганов А.П. Проявление структурной микронеоднородности хлопковой целлюлозы в процессах взаимодействия с водой // Высокомолек. соед., 2010. Т. 52А, № 2, С. 217.
6. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. - М.: Химия, 1976. – 232 с.
7. Семикин А.П., Изгородин А.К., Кумошенский Ю.М. Электросопротивление и электризация российского хлопка // Сб. докл. VI Межд. научн.-практ. семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы». Иваново, ИГТА. - 2003. - С. 26.
8. Ипполитов Я.Я. Влияние параметров воздуха и влажности хлопка на процесс прядения. - М.: Ростехиздат, 1960. – 60 с.
9. Якунин Н.А., Якунина Е.Н., Морыганов А.П. Структурная обусловленность особенностей сорбционного поведения хлопковой целлюлозы в процессах взаимодействия с водой // Химические волокна. 2008. № 6. С. 33.

УДК 677

ОЦЕНКА СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЛИГНООБОГАЩЕННОГО КОТОНИНА ЛЬНА

В.А.Логинова, В.А.Козлов, А.В.Чешкова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Уникальные свойства льноволокна, в частности сорбционная способность, позволяют применять изготовленные на его основе тканые и нетканые материалы в качестве полотен бытового назначения, изоляционных и впитывающих материалов, различных фильтров, геотекстиля, а также при производстве композитов. Однако, нативное льноволокно сильно загрязнено и не пригодно для выработки качественных изделий. В настоящее время вновь активизируется направление по облагораживанию льна, основанное на технологиях котонизации. Получение котонина в значительной степени связано с процессом делигнификации, которая определяется удалением остатков паренхимы, скрепляющих лубную ткань и покровные ткани, а также разрушением веществ срединных пластинок, соединяющих элементарные волокна. Все процессы в совокупности существенно изменяют морфологию волокна, его химический состав и соотношение реакционных групп. Для модификации льна преимущественно рекомендуются технологии сульфатной варки (в присутствии бисульфата натрия) и окислительной варки (в присутствии пероксида водорода), а также ферментативные технологии. Целью настоящей работы явилось установление причин различий в особенностях сорбции ионов меди (Cu^{2+}) льноматериалами полученных на основе короткого льноволокна №2 с использованием различных технологий котонизации (механической, химической и биохимической).

На первом этапе исследования выявлено, что с уменьшением содержания лигнина в волокне сорбция в частности ионов меди (II) увеличивается (рис.1), но зависимость не носит линейный характер. Механическая котонизация путем трепания и чесания, обеспечивающая

удаление лигнинного компонента с 25 до 17 %, не способствует существенному повышению сорбционных свойств, в то время как химическая и биохимическая модификация дает яркую динамику отклика. Поскольку сорбция катионов меди проходит по механизму специфической сольватации поверхностно-инактивных веществ, включая ионный обмен на карбоксильных группах (-COOH) можно предположить, что лигнин не принимает существенного участия в сорбционных процессах катионов металлов. Наблюдаемая зависимость, видимо, связана с модификацией самой целлюлозы, изменением гидрофильности и химического состава волокна в результате удаления соединений содержащих карбоксильные группы (пектины, гемицеллюлозы), а также морфологии волокна, а именно структуры лигнин-полисахаридного комплекса срединных пластинок и первичного слоя моноволокон.

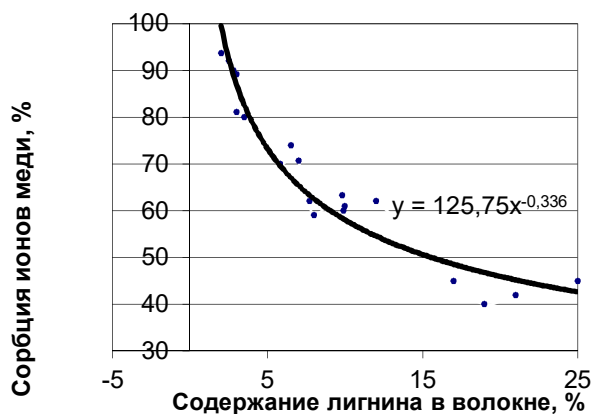


Рис.1. Сорбция ионов меди (II) льняным волокном различной степени подготовки

Для подтверждения высказанного предположения проведено определение количества карбоксильных групп, пектинов и гемицеллюлоз, исследование набухания волокна, его капиллярных и геометрических свойств. Выявленные корреляции представлены на рис. 2-6.

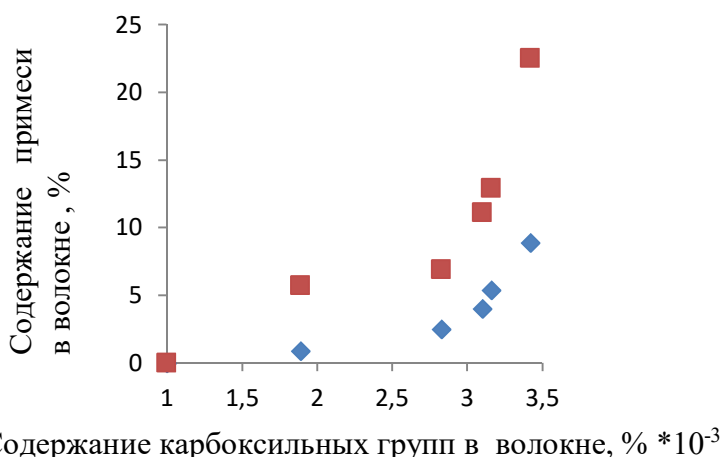
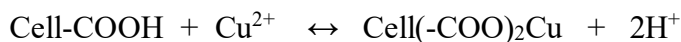


Рис. 2. Зависимость содержания -COOH групп в льняном волокне различной степени подготовки от содержания пектиновых веществ и гемицеллюлоз

- - гемицеллюлозы,
- ◇ - пектины.

Логично предположить, что с увеличением количества карбоксильных групп в исследуемых субстратах сорбционная способность волокна также должна увеличиться. Однако, эти предположения не подтверждаются экспериментальными данными. Из рис.2,3 видно, что сорбция увеличивается со снижением концентрации карбоксильных групп и содержанием гидрофильных веществ. Следовательно, на сорбцию Cu^{2+} льняным волокном по механизму ионного обмена по схеме



на карбоксильных группах могут накладываться и другие факторы (рН и ионная сила раствора, модуль раствор/сорбент, природа ионообменных групп, набухаемость ионита

и.т.д.). Поскольку α -гидроксикарбоновые и α -алкоксикарбоновые кислоты способны образовывать хелатные комплексы, то это допускает их образование и на сорбционных центрах целлюлозы:

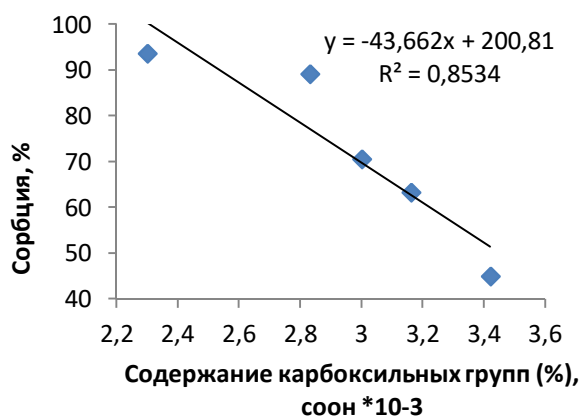
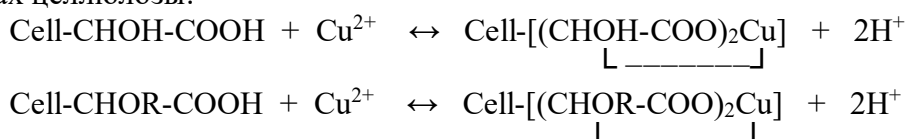
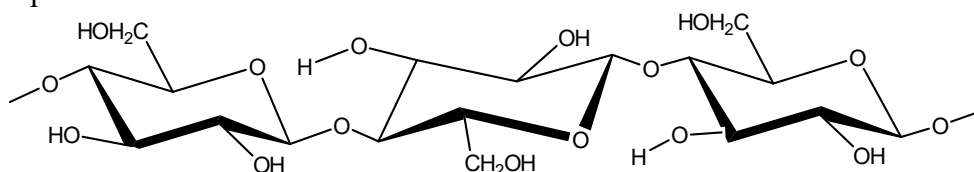


Рис. 3. Корреляция сорбции ионов меди от содержания карбоксильных групп

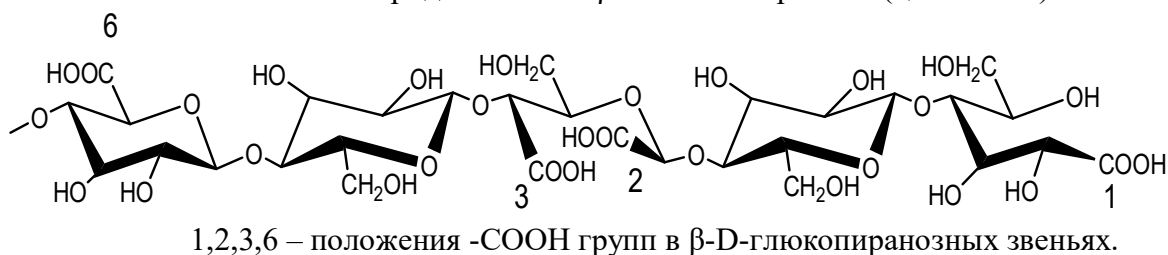
Можно допустить, что к участию в сорбции катионов Cu^{2+} по механизму ионного обмена причастны спиртовые группы с вицинальным расположением и фенольные гидроксилы. В лигнине присутствуют фенольные гидроксилы, однако с увеличением его содержания в льняном волокне сорбция ионов меди (рис. 1) уменьшается.

Это является отражением того, что характерным свойством фенолов является их слабая кислотность ($\text{pK}_a \approx 10$), которая обусловлена тем, что гидроксил связан с ненасыщенным атомом углерода ароматического ядра, то есть наличием енольной группировки $-\text{CH}=\text{C}(\text{OH})-$. Катионы меди термодинамически устойчивы только в кислых средах с $\text{pH} < 7$ и их можно рассматривать как апротонные кислоты, электроакцепторные свойства которых намного меньше, чем у протона. В силу этого в слабокислых средах ионы (Cu^{2+}) неспособны вытеснить протон из фенольного гидроксила с образованием фенолятов. Кислотные свойства фенолов выше, чем у воды, а основные наоборот, у воды выше, чем у фенолов. В силу этого в водной среде возможно образование только аквакомплексов катионов металлов. Всё это позволяет заключить, что фенольные гидроксилы не могут быть ответственны за сорбцию катионов меди в слабокислых средах по ионообменному механизму.

Связывать катионы d-металлов в комплексы на поверхности сорбента могут группы электронодонорные свойства которых больше, чем у воды. В этом отношении должны быть особенно эффективны лиганды с полидентатными центрами, предрасположенные к образованию устойчивых хелатных комплексов с пяти или шестичленными циклами. Такими электронодонорными группами в целлюлозном материале могут быть одинаковые или разные электронодонорные группы с геминальным ($-\text{CX}_2-$ или $-\text{CXY}-$) или вицинальным ($-\text{CHX-CHX}-$ или $-\text{CHX-CHY}-$) расположением в углеродной цепи. Такими полидентатными центрами сорбции в целлюлозном материале могут быть фрагменты: $-\text{CH}(\text{OH})-\text{COO}^-$ α -гидроксикарбоксилат и $-\text{CH}(\text{OR})-\text{COO}^-$ α -алкоксикарбоксилат ионы, $-\text{H}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$ вицинальные диолы, фрагменты $-\text{C}(\text{OR})_2-$ ацеталей и $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OR})-$ целлозольва. Особенность этих фрагментов в полисахаридной цепи связана с их пространственной ориентацией, обусловленной циклическим строением β -D-глюкопиранозного звена:

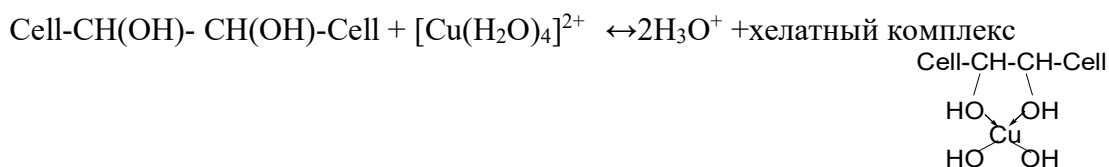


Полисахарид на основе β-D-глюкопиранозы (целлюлоза)



Откуда видно, что в сорбции ионов меди в дополнение к фрагментам-CH(OH)-COO⁻ - CH(OR)-COO⁻ может участвовать и диольный фрагмент -CH(OH)-CH(OH)-, гидроксилы которого находятся рядом, практически в одной плоскости, являются более сильными электронодонорами, чем вода и способны проявлять полидентатные свойства с образованием пятичленных хелатов (пример - глицераты меди). Другие фрагменты -C(OR)₂-, -CH(OH)-CH(OR)- в меньшей степени имеют возможность участвовать в сорбции катионов металлов (M²⁺) из-за стерических факторов.

Из за влияния электронодонорного эффекта алкильной группы (R-OH) кислотность спиртовых гидроксидов оказывается ниже чем у воды, а основность выше. Повышенная основность спиртовых гидроксидов при 2 и 3 углеродных атомах β-D-глюкопиранозного звена в целлюлозе может быть задействована в ионном обмене с образованием хелатных комплексов меди по ионообменному механизму. Из аква комплексов протон должен уходить от молекул воды, которая имеет более сильные кислотные и более слабые основные свойства по сравнению со спиртовым гидроксидом, что должно приводить к образованию более устойчивых нейтральных, хелатных комплексов (гидроксосольватных) с распределенным положительным зарядом. Эти же гидроксильные группы ответственны и за набухание:



Такой механизм сорбции ионов с участием α-гидроксикарбоксилатных, α-алкоксикарбоксилатных, вицинальных диольных фрагментов, остатков лигнина, содержащих в орто- положениях ароматических фрагментов карбоксильную группу и фенольный гидроксил, и других полидентатных центров сорбции нельзя отнести к простому ионному обмену. Когда при сорбции ионов происходит полная или частичная смена сольватационной оболочки с образованием комплексносвязанного иона на сорбционном центре, а в большинстве случаев формируется хелатный комплекс, то такой механизм сорбции ионов биополимерным сорбентом или его модификациями следует относить к псевдоионным, а точнее к сольватационно-координационному механизму с хелатным типом сорбции.

На основе анализа полученных корреляций сорбционной способности от геометрических свойств льноволокна можно утверждать, что сорбция льноволокна в значительной степени определяется степенью разволокнения (тонина, мкм), которая в свою очередь определяет увеличение удельной поверхности. Вполне логично получить линейную зависимость сорбции от длины волокна льна, имеющего комплексную структуру (рис.4).

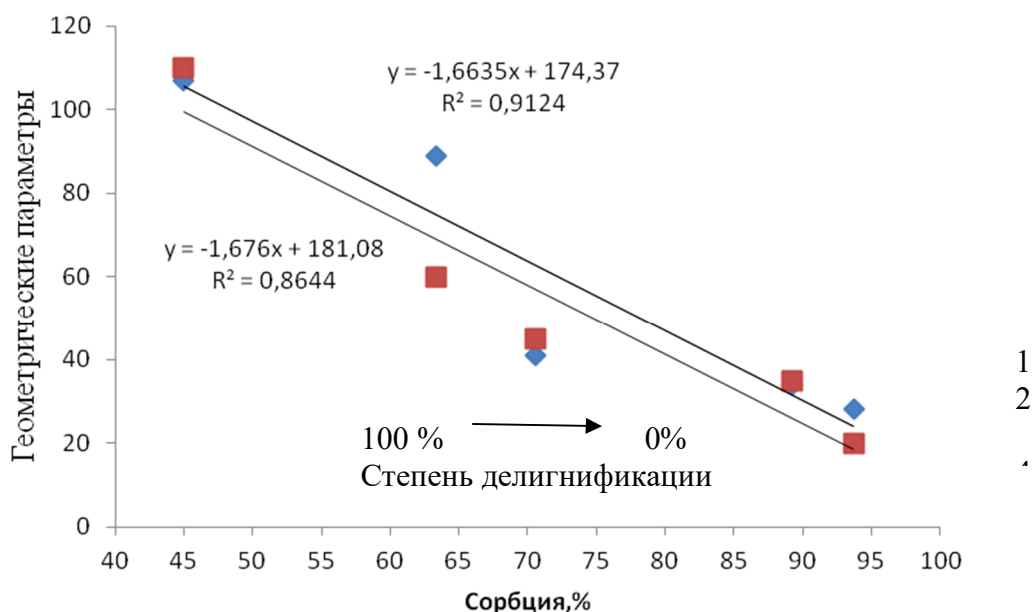


Рис.4. Зависимость сорбции ионов меди от средней (1) массодлины (мм) и (2) тонины (мкм) льняного волокна

Все вышеперечисленные факторы в совокупности с увеличением удельной поверхности волокна и повышением капиллярной сети в результате изменения микрорельефа поверхности волокна при расщеплении комплексного волокна, частичного удаления гемицеллюлоз, выполняющих роль гидрофобного “аморфного наполнителя” и занимающих пространство между микрофибриллами целлюлозы, а также образования микронеровностей на поверхности волокон за счет механического повреждения чесальной гарнитурой приводят к обеспечивают высокую способность модифицированных волокон к набуханию. Значимость сорбционных свойств льноволокна от этого показателя, являющегося по сути комплексной характеристикой модификации, описывается корреляциями, представленными на рис. 6.

В корреляционные зависимости не вписывается только значения сорбционной способности по отношению к ионам меди, полученные для высокоочищенной микрокристаллической целлюлозы. Показано, что высокоочищенная целлюлоза (микрокристаллическая целлюлоза) обладает сорбцией на уровне показателей для нативного не модифицированного волокна, что видимо связано с высокой степенью ее кристалличности, существенным нарушением волокнистой структуры. В процессе химической модификации целлюлозы льна на стадиях окислительной обработки в щелочных растворах пероксида водорода происходит одновременно два процесса: значительный рост числа гидрофильных групп (-ОН, -СООН) участвующих в специфических взаимодействиях между молекулами полисахарида в результате модификации самой целлюлозы и уменьшением их количества для участия в сорбционных процессах в связи с удалением примесей, содержащих эти группы. Таким образом, сорбционная активность целлюлозы определяется не сколько количеством активных функциональных групп, а сколько степенью их связанности между собой, с инкрустирующими структурами, а также их стерической доступностью. Следовательно, целенаправленно изменять сорбционную способность сорбентов, по отношению к ионам поливалентных металлов, получаемых на основе льняной целлюлозы можно не только интенсивным и дорогостоящим отбеливанием пероксидом водорода в щелочной среде, но и с использованием ферментных технологий. Полученные результаты открывают широкие перспективы для создания лигнинобогатых волокнистых материалов с высокими сорбционными свойствами для различных отраслей

легкой промышленности, включая тканые и нетканые полотна, волокна медицинского назначения, материалы для автомобилестроения и обувной промышленности.

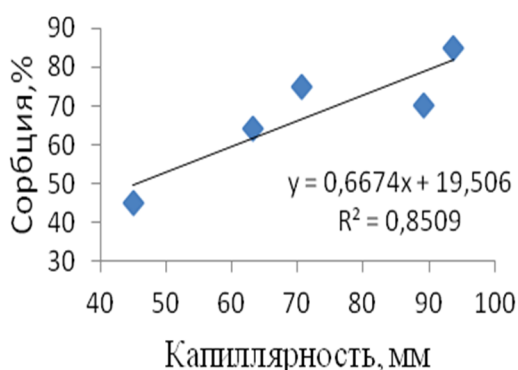


Рис.5. Зависимость сорбционной способности по отношению к ионам меди льноволокна различной степени подготовки от капиллярности.

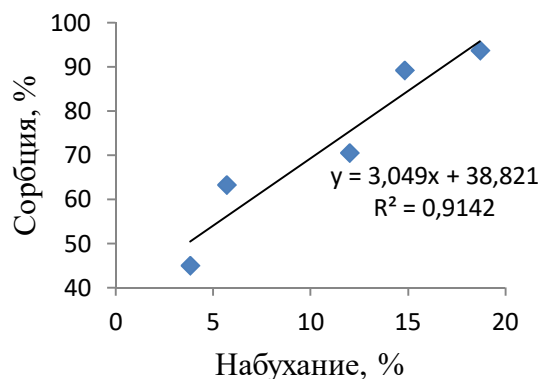


Рис.6. Зависимость сорбционной способности по отношению к ионам меди льноволокна различной степени подготовки от набухания.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что специфическая сольватация при котонизации волокна определяется не столько содержанием карбоксильных групп в субстрате, а сколько за счёт повышения доступности активных центров целлюлозы и примесей (-ОН, -СООН) для связывания воды в результате частичного удаления экранирующих ее гидрофобных веществ (лигнина) и гемицеллюлоз различного строения.

2. Высказано обоснованное предположение, что основными центрами сорбции ионов Cu^{2+} в льноматериалах являются полидентатные центры сорбции в виде гидрофильных групп (α -гидрокси-карбоксильных, α -алкокси-карбоксильных, диольных с вицинальным расположением и других) целлюлозной компоненты, способных к специфическому взаимодействию с катионами металлов, установлением координационных (донорно-акцепторных) связей и образованием нейтральных хелатных комплексов металлов.

УДК 677.21.027.26.074

ИЗУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ

С.Ю. Шибашова

Научно-исследовательский институт термодинамики и кинетики химических процессов
Ивановского государственного химико-технологического университета

В ходе работ, проводимых на кафедре ХТВМ ИГХТУ, показана перспективность использования низкочастотного ультразвукового поля в низкотемпературных процессах

беления целлюлозосодержащих текстильных материалов. УФ-спектроскопия, электронная растровая микроскопия и рентгеноструктурный анализ выбраны как наиболее результативные специализированные методы изучения структурных, физических и химических характеристик столь сложного и многокомпонентного природного биополимера каким является хлопок.

Для изучения степени и глубины разрушения лигнина в хлопковой шелухе использовали метод УФ-спектроскопии. При белении с использованием ультразвуковой обработки происходит не только значительное снижение интенсивности поглощенного излучения, но и небольшой bathochromный сдвиг максимума на спектре в длинноволновую область. Молекулярные изменения в лигнине хлопковой шелухи, отбеленной с использованием ультразвука, характеризуются разрушением не только хромофорной системы, но и ароматических структур.

Изменение структуры поверхности волокон исследовали методом электронной растровой микроскопии. Поверхность хлопкового волокна, подвергшаяся звуковому воздействию, обнаруживает неоднородность внешнего вида по сравнению с поверхностью исходного волокна. В некоторых местах поверхности волокна образуются щели, расположенные по направлению оси волокна и вид поверхности волокна подобен виду, который приобретают поверхности, подвергавшиеся травлению. Причиной таких дефектов поверхности волокна может быть не только прямое действие кавитации, создающее значительное внутреннее напряжение, достаточное для локального разрыва волокна и образования трещины, но и трение молекул воды о поверхность волокна в ходе передачи ультразвуковой энергии. Рентгенографический анализ использовался для исследования надмолекулярной структуры волокон хлопчатобумажной ткани. Количественный анализ показал, что параметры дифракции волокнами ткани в результате беления с применением ультразвука практически не изменяются. Незначительный рост интенсивности и интегральной величины рассеяния волокнами связан с удалением нанесенных и сопутствующих примесей ткани в процессе беления.

Таким образом, можно сделать вывод об устойчивости надмолекулярной структуры полиэфирной и целлюлозной составляющей текстильного материала к низкочастотному ультразвуковому воздействию в процессе пероксидного беления.

UTILIZATION OF PHILOSOPHY VALUES AND AESTHETIC OF THE EGYPTIAN`s COPTIC ART SYMBOLS FOR FASHION TRENDS

Hanaa H. SIDHOM, Fady B. MIKHAEL and ElSayed A. ELNASHAR.

Faculty of specific education, Kafrelsheikh University, Egypt.

Abstract:

This research aims to enrich the field of fashion designs for youth clothes. The fashion ideas have been inspired from some main symbols of Coptic symbols, for the value of philosophy and aesthetic of the Coptic symbols, the study of Coptic symbols can contribute to design development and innovation. This incorporates the cultural power of Coptic symbols as a vital starting point for new design ideas and development of products. For this purpose, some methods of simulation have been applied. Fifteen designs are presented here and five of them have been implemented of fashion trends.

Keywords: Coptic symbols, philosophy and aesthetic, cultural power, fashion trends

1. INTRODUCTION

The art of hand knitting has been around far longer than the earliest existing example of the hand knit sweater. It is believed that true hand knitting originated in mediaeval Egypt in the 7th century AD [8]. Studying the symbols of Coptic art requires considering the artworks in the context of the aesthetic dimensions, as an art of work does not mean only the order of superficial elements and aspects. That can be achieved through living with the artwork in order to discover the motives that lie behind the artist's creativity as well as the relevance between the element and the age to which it belongs. An element is a reflection of its age; hence we can discover the aesthetic pattern that controls the conditions of the artwork and identify the components of this deep-rooted art which extends back thousands of years. The symbols that the Coptic artist used were taken from ancient Egyptian mythology. The Coptic artist re-drafted them after adding symbols and stories inspired by the Bible in order to explain theological aspects. In its early stages, the Coptic art was influenced by Greek-Roman art, from which it quoted some elements. A dynamic pattern of art appeared in the fourth and fifth centuries and was influenced by Hellenistic art. Its main center was Alexandria, the crossroads of Greek and Roman civilizations. Then the art started to move away from the natural and mythological techniques of Greek and Roman arts, and tended to a visible world the expressed theological facts. Therefore, the popular Coptic pattern was shaped in the sixth and seventh centuries and was free of the decorations of the Hellenistic technique. The Coptic symbols and characters appeared clearly in that art [4]. It is one of the rings of a long national chain that constitutes Egyptian art and is a true reflection of Egyptian life. It was mainly established for the people, by whom its ideas are inspired. The Coptic art is an expression of the feelings of the people. It grew and developed away from the care of the rulers, and sought shelter under the auspices of the Egyptian people. It drew its sources from the nature of Egypt and the arts of previous and contemporary civilizations. However, it was based on well-established principles of faith and was able to give itself a distinctive character, a character that became its own characteristic feature throughout the stages of the development of its artistic patterns.

It is an art where the spirituality of the Coptic faith appears, as it does not consider vision the only way to faith. Hence, it looked for the invisible behind the visible that was drawn in its works. The artist did not pay great attention to matter and expressed it by the simplest means. He tended to abstract it. The artists moved away from imitating the elements of nature in their paintings, in order to correspond to the life of asceticism and austerity reached by the Copts with the appearance of monastic life. They considered the elements of nature a barrier between the tangible and the absolute. The language of Coptic art explains the theological concepts and the spiritual dimensions. It included a lot of different symbols and idiomatic and semantic images. Hence, the artworks reflected the creativity of the artist in forming his symbolic language for fashion trends.

1.1. Trend Prediction [1].

Another way that companies can identify potential niche markets is through trend prediction. States that taking maximum advantage of trends is critical for success. This means that companies must anticipate consequences of events and current directions. In addition, niches must evolve and respond to needs that develop as society grows. Companies competing in niches must harness the power of trend prediction in order to assess problems and needs that are likely to be generated by these trends [2]. Predicting the potential of a niche market and/or product, in terms of: Research and development; Trial and error; Innovation; Brand expansion; Market research; Customer interviews; Interaction with retailers; Analysis of the competition.

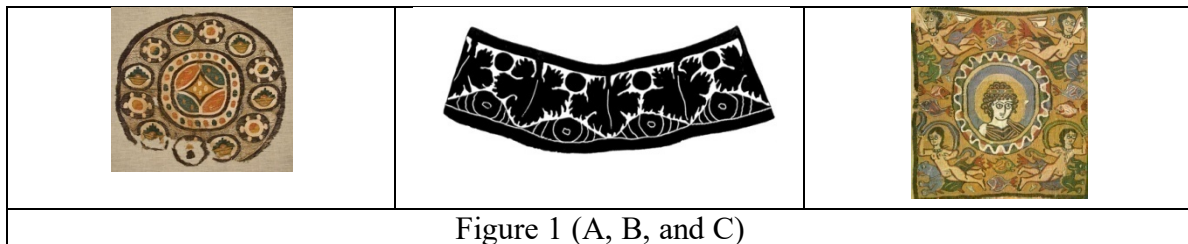
In this study we aim critical study of the semantic units of Coptic art with the beginning of the 4th century, when its features as a new art became clear for new modern of fashion Design according the prediction of fashion trends, and This approach is emphasized by the displays of Coptic art items in modern fashion clothes.

2. MATERIAL AND METHODS

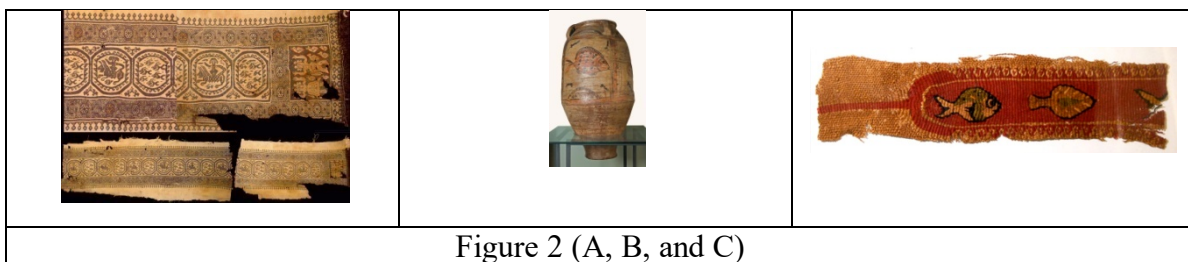
The Coptic art is original. The previous elements of the ancient Egyptian art as well as the incoming elements of the Greek and Roman arts, the Syrian Tadmouri art and the Sasanian art were all melted into it resulting in a distinctive art that had its own aesthetical standards and influenced subsequent arts. The characteristics of its symbols are reflected in several features which constitute an introduction for its readers and an introduction to analyze Coptic artworks from an aesthetical point of view. The main aesthetical values of Coptic art can be drawn from the study of the philosophical and aesthetical dimensions of a selection of semantic units of Coptic art throughout the stages of the development of its artistic patterns which appeared in its several fields.

2.1. Selection of Coptic artwork:

Creation Design one according the following works, Figure (1,a) Fragment of tapestry, 5th century[10]. In the middle are geometrical designs surrounded by fruit baskets, Circuit symbol of eternity and the infinite, they reflect the eternal nature of God, and the fruit Symbolizes in general to the fruits of the Holy Spirit, Figure (1,b) Coptic textile design from the early Christian Ere, consisting of the leaves of vine symbolizes the Christ, and symbol of the sacrifice, sacrificing, and symbolizes the Christian life fruitful[4], Figure (1,c) tapestry, Egypt,6th century. Decorated with face of Jesus Christ inside a circle around him the four objects that are not embodied and The fish is a symbol of Christ and early Christianity, the fish symbolizes the principles of the Christian faith because the Greek letters of the word fish ΙΧΘΥΣ , and means: Jesus Christ the Savior[9].



Creation Design two according the following works, Figure (2,a) Egypt, Christian Period, c. 4th-6th century AD, Coptic textile decorated with fishes, Figure (2,b) Inv, Clay, Saqqara, Monastery of St. Jeremiah, 7th century, showing floral motifs and a fish[10], Figure (2,c) Coptic textile decorated with fish.



Creation Design three according the following works, Figure (3,a) Painted panel, Tempera on mud plaster, Bawit, Monastery of St. Apollo, Hall 6, 6th, 7th century. Panels with geometrical patterns[10], Cross is a symbol of supremacy and salvation[8], and a symbol of pride and glory of God, Square is used as a symbol of the world and the four points of the Earth, or four prophets Matthew, Mark, Luke, John, Figure (3,b) Coptic Textile from the early Christian Era, consisting of leaves of vine and Rabbit symbolizes the man who puts the hope of salvation in Christ[5], Figure (3,c) a wooden box is decorated with panels of bone engraved with birds and mythological figures and Birds that in general symbolize the winged flying in the spiritual, The Coptic Museum in Cairo.

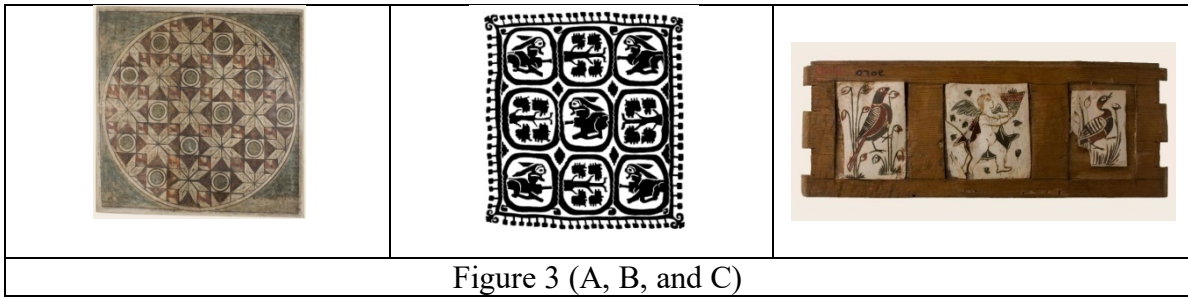


Figure 3 (A, B, and C)

Creation Design four according the following works, Figure (4,a) the paintings of the third and fourth centuries, The fruit of the pomegranate symbolize the unity of the Church and the cohesion of the Union because of the grain inside the cover, and open the pomegranate is a symbol of resurrection[6], Figure (4,b) The Coptic Museum in Cairo- a shell-6th century, Shell is a baptism symbol of Christ and the New Birth[5], Figure (4,c) 6th century- Coptic museum[12], Eagle is a symbol of John the Evangelist because he talks about things theological high, as a symbol of Christ is often the victor.

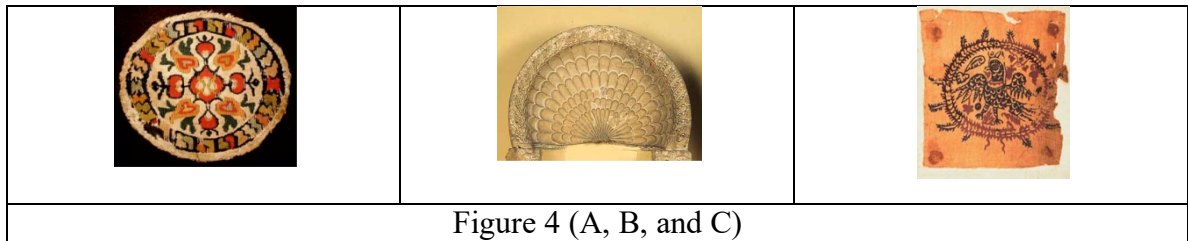


Figure 4 (A, B, and C)

Creation Design five according the following works, Figure (5,a) Coptic textile design from the early Christian Ere, consisting of Rabbit and Lion a symbol of the prophet Mark, because he presents Jesus, Lion of the tribe of Judah, out to conquer, Figure (5,b) Clay, 8th century[11], Christ in Circuit symbol of eternity and the infinite, they reflect the eternal nature of God, Birds in general symbolize the winged flying in the spiritual, the fruit Symbolizes in general to the fruits of the Holy Spirit, Figure (5,c) Coptic textile design from the early Christian Ere, consisting of Triangle equilateral triangle symbolizes the Trinity One God. Square is used as a symbol of the world and the four points of the Earth, or four prophets.

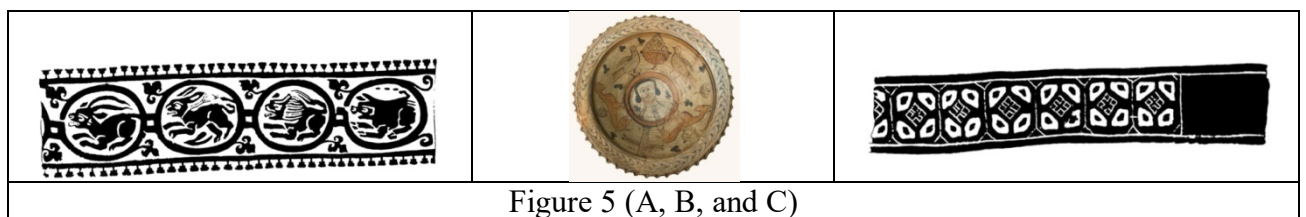


Figure 5 (A, B, and C)

3. RESULTS AND DISCUSSION

During the developing process, the area of the knitting fabrics surface may change. The final relative area difference element method and Patterns developed in (CorelDraw X5, and Photoshop CS5) are used to create the virtual samples in (CorelDraw X5, and Photoshop CS5) Technology offers a direct interface between (CorelDraw X5, and Photoshop CS5), and with easy file sharing there is no need for data conversion. Figure 6: representation the energy formation of a 3-D cloth from to create the virtual samples in V-Stitcher, the Coptic art is an extension of Egyptian folk art throughout the ages of civilization. It is a civilization witness that represents the Egyptian character in the depth of its extension and connection to the roots of ancient Egyptian civilization. It is an art that represents the focal point of the continuity of these Egyptian arts in Egypt and their clear impact on the formation of Egyptian artistic character throughout ages. Thus, the Coptic artist dealt

flexibly with the different traditions and ideologies. He inherited old traditions, understood them, and tuned them to theological facts, taking advantage of contemporary artistic patterns and treating them simply and briefly. The Coptic art was dominated by local artistic traditions, deriving its existence from the middle class and the ecclesiastical guidance. Hence, the Coptic art was a true image of the people. It is part of the ancient Egyptian heritage and has its own artistic elements. It was influenced by the civilization context in which it appeared, but it expressed its own uniqueness. This uniqueness was not only represented in the artistic technique, but also in the choice of themes and symbols according to its own philosophy. Their paper talks about the issues that need to be considered while developing a 3D CAD system to assist in garment visualization and development of products. According to the paper, the following features are considered as the popular notion in a 3D CAD system.

3.1. Visualization:

Visualization of a garment design of knitting fabrics from concept to production, displayed in a static 3D view with a rotation feature to view the model from any angle. Capability of dynamic visualization and animation of created designs is also important.

3.2. Drape Simulation:

Drape simulation tools enable designers of knitting fabrics to create a virtual garment from 2D patterns over 3D true to life body image. This will drastically reduce product approval and production time by allowing the entire supply chain to visualize products accurately.

3.3. Texture Mapping:

Texture mapping of knitting fabrics is one of the most successful new techniques in high quality image synthesis. Texture mapping is an efficient means to create the appearance of complexity without the tedium of modeling and rendering every 3D detail of a surface.

3.4. 3D to 2D capability:

3D to 2D pattern of knitting fabrics unwrapping algorithms will allow the user to define a garment surface in relationship to the body surface using 3D body scan data. Automatic development of patterns using 3D to 2D flattening algorithms with automatic development of grades using sized body forms will become the essential tool in apparel product Development.

3.5. Virtual Dressing:

A dressing facility of knitting fabrics, where conventionally designed pattern shapes are assembled into a garment and viewed on a 3D body form, will assist the user in mixing and matching products in the virtual environment. Virtual dressing uses a database consisting of photos, product descriptions, colors, sizes, and pricing. Virtual draping modules based on physical cloth modeling techniques of knitting fabrics are a recent addition to CAD systems. Typically, this application uses a powerful simulation engine with a built-in or customizable pattern and mannequin. The particle model algorithm is used in most of the commercial software due to its advantage in speed and reliable accuracy. The product enables designers to visualize drape quickly and efficiently allowing the supply chain members to share their inputs simultaneously. The product also assists the product development process by enabling the designer to design in 2D and drape in 3D in the same window. Flat patterns of knitting fabrics can be converted accurately onto adjustable 3D parametric mannequins, so that a true-to-life 3D human image can be carefully critiqued for construction, fit, and draping. Virtual dressing applications could be used in the product developmental process, on the internet for interaction between user and website, and as a tool to enhance the retail experience of the customers. The designer could view the garment, constructed in a specific cloth on a 3D body model and verify fit of knitting fabrics, drape, and appearance. In the past few years, apparel companies are building websites with 3D modeling capability as a tool to improve interaction of customers with the websites.

3.6. Conformity to Egyptian's Coptic art symbols:

They stretched the boundaries of fashion, reshaped the symmetry of clothes, introduced monochromatic clothes, and let wrapped garments respond to the body's shape and movement.

They destroyed all previous definitions of clothing and fashion. Their concepts were undoubtedly different, original, and new compared with the rules of fashion set of Egyptian's Coptic art symbols, for the fashion establishment. This particular collection I wanted to express something more spiritual. The starting point for making a collection is usually with two patterns. One way to start is that I have ideas, and abstract feeling of what I want to create. I used to use only patterns, but that was a long time ago, now I try to create more theoretically or spiritually.



Figure 6 the results of collection

4. CONCLUSIONS

Some philosophers who are critical of phenomenological conceptions of aesthetic experience because of its link to subjective feeling prefer instead to define aesthetic experience in terms of a special mental state of perceiving and appreciating certain features of an object for their own sake but without any need for subjective affect to be present or felt.- Demarcation/Transformation. Theories of aesthetic experience differ significantly as to their purpose. Failure to appreciate these variant aims and the differing conceptions they involve creates confusions that tend to discredit the concept.- Perception and Knowledge. If aesthetic experience is always directed at and structured by the object experienced, then the particular experiences. -Varieties of Unity. Unity is a commonly admired and enjoyed quality of artworks and is central to the influential theories of aesthetic experience, - Intensities of Feeling. A large part of art's value is often said to reside in its power to provide intensely moving experience. - Self-Possessed Assessment versus Self- Surrendering Absorption. This contrast presents yet another axis for comparing conceptions of aesthetic experience. The progress in cloth modeling algorithms has resulted in development of commercial Software packages. Most of the available software in the market is based on the finite element principle, particle model approach or a model specially built for specific application. Geometric, physical, and hybrid based cloth modeling techniques were discussed in this section. Not all of the available techniques for cloth modeling are useful for one specific application. The appropriate technique depends on the kind of application, need for realistic appearance of cloth characteristics, time, and computing Capability. There is a need for describing cloth accurately and quickly in a virtual environment. This requires further collaborative efforts from textile and computer graphics researchers. With the development of newer more accurate methods for drape simulation, there could be greater proliferation of cloth modeling applications in both apparel and computer graphics industries.

5. References:

- [1]EISayed A. ELNASHAR (2000): Ph.D. thesis entitles "Design of Database for Forecasting the Specification of Woven Fabric Design for Ladies Dresses". University of Helwan, Cairo, Egypt.
- [2]EISayed A. ELNASHAR, Arafa A. NASEF, Elsayed M. SALEEM& Yan LIU.,(2010)" A Unified Stretch Theory of Ancient Clothes on Some Basic Knowledge For Fashion Dresses

Design", 5th international textile, clothing & design conference - magic world of textiles october 03rd to 06th 2010, dubrovnik, croatia.

[3]ElSayed a. ElNashar, victor kuzmichev & N.A.Sakharova,(2011)" "fitting stretch model of three-dimensional for simulating apparel surface", faculty of specific education, Kafrelsheikh university, Egypt. Ivanovo state textile academy, Russia. 1st Smartex-Egypt 2011(world textiles conference), November, 22nd–24th 2011, Kafrelsheikh University, Egypt.

[4]Gawdat Gabra: Cairo (the Coptic Museum-old churches), Egyptian International publishing Co.L ongman, Egypt, 1993.

[5]George Ferguson: Signs& Symbols in Christian Art, Oxford University Press, New York, 1954.

[6]Jennifer Speake: The Dent Dictionary of Symbols in Christian Art, J. M. Dent, London,1994.

[7]M. Gerspach: Coptic Textile Designws, 144 Egyptian Designs from the Early Christian Era.

[8]Nabil Selim Atala:Coptic Art (Sculpture- Architecture), (vol.2) Lehnert& Landrock, Cairo, Egypt, 1998.

[9]http://st-takla.org/Coptic-Faith-Creed-Dogma/Coptic-Rite-n-Ritual-Taks-Al-Kanisa/Dictionary-of-Coptic-Ritual-Terms/5-Coptic-Terminology_Sein-Shein-Saad-Daad-Tah-Zah/Samaka_Fish.html.

[10]<http://www.coptic-cairo.com/index.html>.

[11]<http://copticwave.com/copticmuseum/coptic117.htm>.

Address of corresponding authors:

Dr. Hanaa H. SIDHOM (PhD), Lecture of criticism of Arts ,philosophy values and aesthetic, Faculty of Specific Education, Art Education Dept., Kafrelsheikh University, El-Geish Street, Kafrelsheikh city, 33516, Egypt,

E-Mail: hlm_hanaa@yahoo.com

Dr. Fady Bottros Mikhael Hanna (PhD), Lecture of Drawing and Painting, Faculty of Specific Education, Art Education Dept., Kafrelsheikh University, El-Geish Street, Kafrelsheikh city, 33516, Egypt,

E-Mail: fadybottros@yahoo.com , fady.hana@spe.kfs.edu.eg

Prof. Dr. ElSayed Ahmed ElNashar (PhD): Associate Professor of Textiles& apparel, Vice Dean for higher studies and research & head of home economic Dept. Faculty of Specific Education, Kafrelsheikh University, Egypt. El-Geish Street, 33516, Kafrelsheikh City. Egypt Cell Phone: (+2) (016) 9288940, Fax: (+2) (047) 3213751, Dr_elnashar@hotmail.com

UTILIZING MINIMALISM PAINTINGS OF UNIFIED STRETCH THEORY IN KNITWEAR OF FASHION TRENDS

Fady B. M. HANNA and ElSayed A. ELNASHAR

Faculty of specific Education, Kafrelsheikh University, Egypt

Abstract: Minimalism Aims to find the essence of things, and strips artwork from subject, many colors, gradient colors, etc. A hallmark of these paintings is simplicity and delicacy; in addition, these paintings are devoid of decorative details and replace it with basic geometrical forms like square, rectangle and circle. It also avoids expressive techniques such as brush strokes, drawing style. This paper aims to exploit this trend with all of its characteristics to create a new progressive type of fashion depends on utilizing the important Minimalism paintings. By selection of three paintings of fives minimal artists, and the outcomes five models of fashion design for lades dress by

simulation methods. This paper gives us new school of fashion design through utilizing Minimalism paintings.

Keywords: Minimalism, Fashion Trends, Simulation, Painting, apparel surfaces

1. INTRODUCTION:

Minimal Art emerged as a movement in the 1950s and continued through the Sixties and Seventies. It is sometimes called ABC art, minimal art, reductivism, and rejective art [7]. The idea behind Minimalism was to strip down form to its very basics and then strip it down even further. Therefore, this art is called "The Art of the minimum" and this minimum is not necessarily the lowest expressive, but it may be the highest psychologically, semantically, symbolically and spiritually. The signal and elements in minimal painting gains its meaning through Juxtaposition in the context of the artwork, it's too significance about the knowledge, and psychological unity that owned by the artist, which summarize through it the knowledge and emotions to symbols. This trend of art is seems simple, but it have a special magic and deep impact in the human soul, what it includes semantically and philosophical processes. We usually think of art as representing an aspect of the real world, a landscape, a person or reflecting an experience such as an emotion or feeling. With Minimalism, no attempt is made to represent an outside reality; the artist wants the viewer to respond only to what is in front of them. The medium, from which it is made, and the form of the work is the reality [7]. To increase the realness of interaction between the human body and the clothes it is necessary to use the mathematical description which includes the textile materials properties. However it is not enough to get the realistic shape of virtual clothes. In our opinion, to improve the 3D clothes virtual design is important to formalize all relationships that consist between the similar parts of three independent objects: (1) the block pattern (2) the human body, and (3) the clothes shapes made from the patterns and have put on the body. Really practicing designers have such knowledge how to fit the patterns on the body, and the problem is how to formalize its ideas for computer design. New up-to-data information should connect the sizes of the different areas of clothes by equations, for example, on the waist, bust, hip levels, if one of them is changed [5].

1.1. Unified Stretch Theory: Adopt unified theory of stretch on the potential of interior fabrics resulting from the stretch raw material and fabric structure (which attract inward), and their relationship to the outside of the energy severity (stretch fabrics) resulting from body size, three-dimensional effect and aesthetical durability [1]. Fashion designers need constant information from multiple resources in order to enrich their experience in innovative fashion design and development. In this work, an experimental approach is conducted to link the Minimalism paintings with the fashion trends to show how the painting art effects influence the thinking process, analysis, and design.

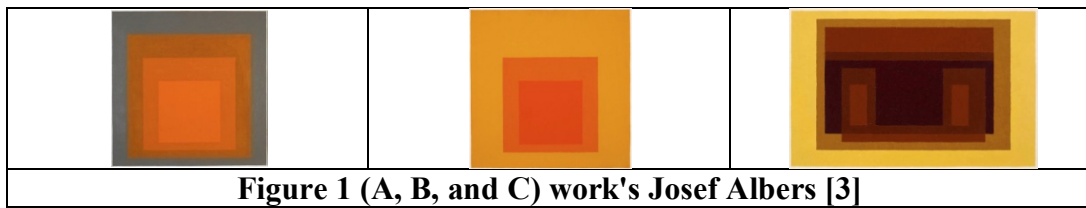
2. MATERIAL AND METHODS:

Our Design ideas Fabrics generally show nonlinear response in bending. One fabric used in this study was a twill-weave, 100-percent cotton fabric. In this software program the bending properties in warp and weft, direction, the tensile properties in warp, weft, 45-degree warp and 135 degree direction and also the weight per unit are considered in the draping module. The scale of the property curves depends on the measurement devices.

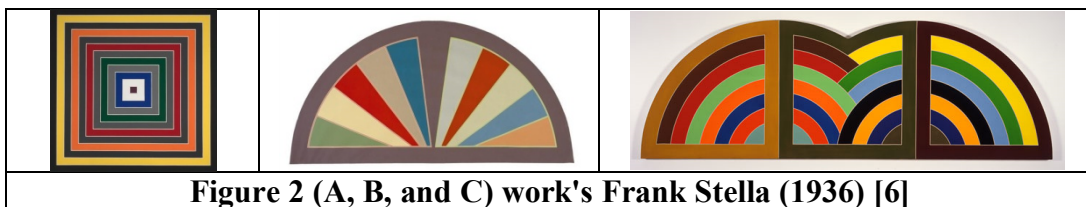
2.1. Selection of Painting:

Creation Design one according the following of work's Josef Albers (1888-1976) [2], was a German-born American artist. Albers's work represents a transition between traditional European art and the new American art. It incorporated European influences from the constructivists and the Bauhaus movement, and its intensity and smallness of scale was typically European. But his influence fell heavily on American artists of the late 1950s and the 1960s. "Hard-edge" abstract painters drew on his use of patterns and intense colors, while Op artists and conceptual artists further explored his interest in perception [4]. We selected three works of Josef Albers, Figure (1, a) illustrated Homage to the Square, 1966, Oil on Masonite, 81.28 × 81.28 cm., Figure (1, b)

illustrated Homage to the Square, 1967, Oil on Masonite, 60.96 × 60.96 cm., and Figure (1, c) illustrated Variant/Adobe, 1948, Oil on Masonite, 45.72 × 65.088 cm.



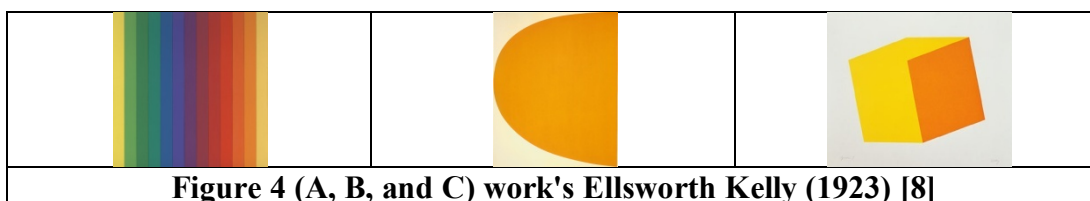
Creation Design two according the following of work's Frank Stella (1936): Is an American artist. He is one of the most well - regarded postwar American painters still working today. Frank Stella has reinvented himself in consecutive bodies of work over the course of his five-decade career [6]. We selected three painting works of Frank Stella, Figure (2, a) illustrated, Gray Scramble (Single) VIII 1968, Polymer and fluorescent polymer paint on canvas, 175.2 × 175.2 cm., Figure (2, b) illustrated, Basra Gate III, Acrylic on canvas 240 × 450 cm., Figure (2, c) illustrated, Damascus Gate II, 1968 Acrylic on canvas 152.4 × 457.2 cm.



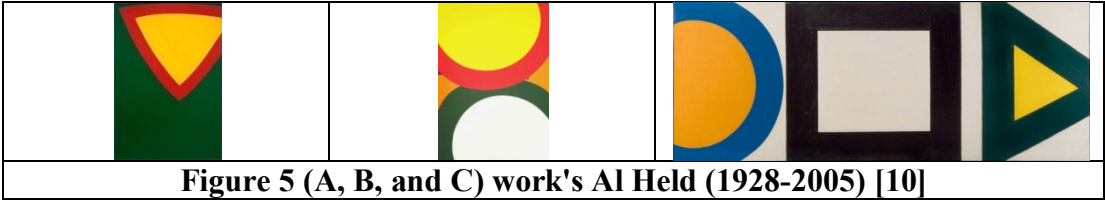
Creation Design three according the following of work's Kenneth Noland (1924-2010): Was an American abstract painter. He was one of the best-known American Color field painters, although in the 1950s he was thought of as an abstract expressionist and in the early 1960s he was thought of as a minimalist painter [8]. We selected three painting works of Kenneth Noland, Figure (3, a) illustrated, Bridge, 1964, 226.06 × 248.92 cm., Figure (3, b) illustrated, Indian Territory, 1962, 114.3 × 114.3 cm., Figure (3, c) illustrated, Burnt Day, 1962, 114.3 × 114.3 cm.



Creation Design four according the following of work's Ellsworth Kelly (1923): Is an American painter and sculptor associated with Hard-edge painting, Color Field painting and the Minimalist school. His works demonstrate unassuming techniques emphasizing the simplicity of form found similar to the work of John McLaughlin. Kelly often employs bright colors to enhance his works [9]. We selected three painting works of Ellsworth Kelly, Figure (4, a) illustrated Spectrum I, 1953, Oil on canvas, 152.4 × 152.4 cm., Figure (4, b) illustrated, Orange curve, 1964, Oil on canvas, 310 × 244.5 cm. Figure (4, c) illustrated, Yellow/Orange, 1970, Lithograph on paper, 88.9 × 105.1 cm.



Creation Design five according the following of work's Al Held (1928-2005): Was an American Abstract expressionist painter. He was particularly well known for his large scale Hard-edge paintings. We selected three painting works of Al Held, Figure (5, a) illustrated Purple Triangle, 1963, Acrylic on canvas, 177.8 × 121.92 cm., Figure (5, b) illustrated Circles, 1968, Silkscreen printed, 97.79 × 67.31 cm., and Figure (5, c) illustrated A Mural Sketch, 1964, Acrylic on canvas, 61 × 163.8 cm.



2.2. Measurement protocol: In software program, the bending properties between warp and weft, and the tensile properties, 45-degree warp and 135-degree direction and the weight per unit are considered in the draping module. And Measurement Protocol: Three trained anthropometrists measured and recorded each dimension three times using a tape measure to the nearest sixteenth, one anthropometrists measured while the other dimension was deemed as the physical measurement for that dimension.

Table 1: Descriptive Measurement protocol Statistics

Body Dimension	Front	Back	Total	3T6 MAD	ISO-8559 Var. No.	Body Dimension	Total	Front	Back
Neck circumference	16	15.5	31.5	0.59	2.1.3				
Chest circumference	23.9	41.5	65.4	0.81	2.1.7	Height	139.7		
Across Back				1.12	2.1.6	Weight	70		
All Bust circumference	24.4	41.5	65.9	0.86	2.1.8	Full length	126		
Waist Length	35	30.5	65.5		2.1.10	Upper Bust circumference	58.4	23.4	35
Flat back width		35		0.59		Width Length	42.6	21.3	21.3
Waist circumference	35	30.5	65.5	0.25	2.1.11	Shoulder slop		45	47
Hip circumference	46.8	40		0.15	2.1.12	Shoulder width	40	36	38
Thigh circumference				0.28	2.1.18	It's Between		18	
Shoulder Length	12.5	38	38	1.30	2.1.4	Between apex's		24.5	

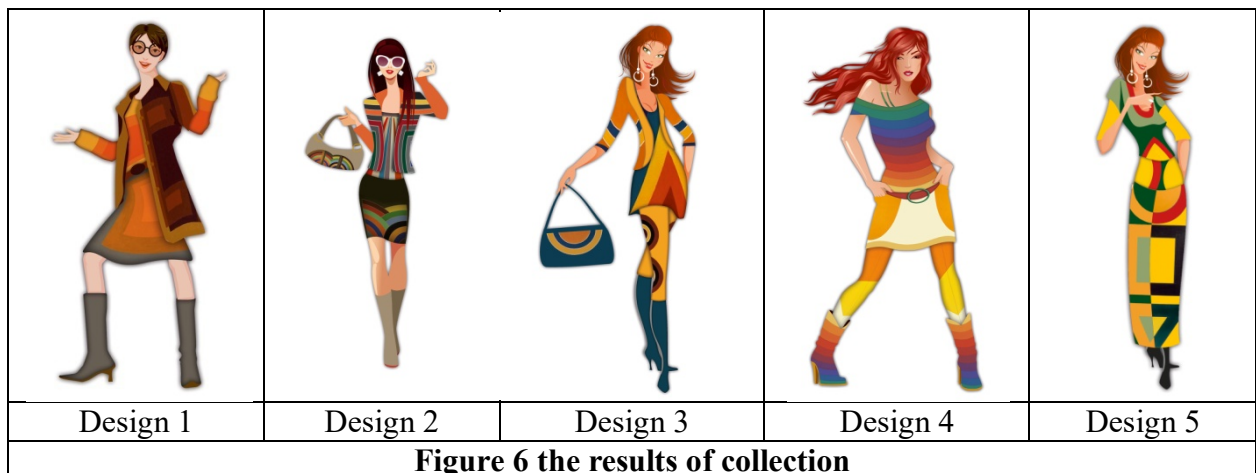
One reason the examined theories fail to identify characteristics essential to fitting-form of sculpture and painting with textures of stretch fabrics is that they focus on the psychological mechanisms or physical materials stretch fabric of their effects,

1. Unique draping qualities: draping qualities result in formation of very complex 3D shapes.
2. Dynamic behavior: This behavioral change in deformation and drape compels researchers to simulate the flow of the surface of the material during wear.
3. Non-linear deformation: The non-linear nature of cloth deformation limits the applicability of conventional first order linear models of deformation processes to textile materials. In the form of the Kawabata fabric evaluation system (KFES) [3], provided a tool to measure mechanical properties of cloth.

3. RESULTS AND DISCUSSION

During the developing process, the area of the surface may change. The final relative area difference element method and Patterns developed in (CorelDraw X5, and Photoshop CS5) are used to create the virtual samples in (CorelDraw X5, and Photoshop CS5) Technology offers a direct interface between (CorelDraw X5, and Photoshop CS5), and with easy file sharing there is no need for data conversion. Figure 6: representation the energy formation of a 3-D cloth from to create the virtual samples in V-Stitcher.

Fit optimization for close-fitting clothes of the ten measurements examined on each of the dress forms. Two measurements. (Waist circumference and hip circumference). Were within the allowable limits, four measurements (neck circumference, waist circumference, hip circumference, and thigh circumference). Were within the allowable limits for, which exhibited a higher level of precision). Investigation into wearing strain no knit clothing show that wearing comfort is optimal when stretching the material in girth direction from 1.5 to 2 N per 5 cm fabric width. The next step is to apply the mechanical properties of the knit fabric to a 3D-region mesh.



3.1. Fitting surfaces of knitting stretch cloths

From the unified stretch theory, deformation stretch energy distribution topology map darts lines can be defined; many methods can be used to search for acceptable as three divided stretch darts direction. First isolines of stretch energy distribution are obtained. Second, we find the maximum stretch energy point of the surface, in our algorithm the crest line is taken as reference stretch line. After divided some additional can be applied, deformation and stretch divided done repeatedly. The input to the fitting stretch algorithm consists of a subdivision surface with detail coefficients and the target surface which is given as a function mapping for every differs from the identity only in the local area of the skirt stretch surfaces with detail coefficients, the line frame prototype of the skirt can be represented by several Subsections of basic concepts stretch theory curves controlled by key form points.

3.2. Geometry out-of- knitting stretch cloths:

Three-dimensional (3D) fabric is an important material for industry use, especially as a reinforced textile composite material. 3D knitwear is one kind of this fabric and can be manufactured in an electronic flat knitting machine. The modern development of electronic flat knitting machines has substantially enhanced the ability of knitting to shape. Knitting to shape enables the formation of shaped knitwear in two and three dimensions, thus contributing to waste reduction, improving the fit, and shortening the cycle time of product development and manufacture.

Although a fabric has small in-single jersey knitting deformation due to large tensile modulus, large bending deformation can easily be observed in knitting fabric drape phenomena due to a relatively small out-of-Jersey knitting bending rigidity. For most particle-based drape simulation algorithm with a rectangular grid structure, for a particle surrounded by other particles as shown in

Figure 3, the sum of angles between adjacent two links is 2π at initial state. However, it may not remain 2π during the simulation because the relative positions of particles may be changed. As the bending rigidity of the Jersey Knitting fabric is defined by a parameter ranging from 0 to 1 in this study, the bending behavior of the Jersey Knitting Fabric (JKF) can be predicted by considering this parameter when calculating the sum of angles for each particle as shown in Equations (1-9).

Then we can see fitting equation is the Bust circumference ($\Delta 2$) of Jersey Knitting Fabric (JKF) distance coefficient as follows:

$$\Delta 2 = \sqrt{\frac{Ci}{T}} \left(E_{FW = Bod_{FW} - FW} \right) \dots (1)$$

$$BJKF = \frac{100}{n} \left[\sum_i VSC + Y_i / \sum_i VSC + \chi_i \right] - \Delta 2 \dots (2)$$

Where: Ci = knitting courses, T = total numbers of needles operating, Y = maximum distance of node from the edge of the waistline contour, χ Where: Y = minimum distance of node from the edge of the waistline contour, n = number of nodes.

Then we can see fitting equation is the Arm circumference ($\Delta 3$) of Jersey Knitting Fabric (JKF) distance coefficient as follows:

$$\Delta 3 = \sqrt{\frac{Ci}{T}} \left(E_{ARW = Body_{ARW} - ARW} \right) \dots (3)$$

$$AJKF = \frac{100}{n} \left[\sum_i VSC + Y_i / \sum_i VSC + \chi_i \right] - \Delta 3 \dots (4)$$

Where: Y = maximum distance of node from the edge of the waistline contour, χ Where: Y = minimum distance of node from the edge of the waistline contour, n = number of nodes. Then we can see fitting equation is the Back circumference ($\Delta 4$) of stretch distance coefficient as follows:

$$\Delta 4 = \sqrt{\frac{Ci}{T}} \left(E_{BW = Body_{BW} - BW} \right) \dots (5)$$

$$BJKF = \frac{100}{n} \left[\sum_i VSC + Y_i / \sum_i VSC + \chi_i \right] - \Delta 4 \dots (6)$$

Where: Y = maximum distance of node from the edge of the waistline contour, χ Where: Y = minimum distance of node from the edge of the waistline contour, n = number of nodes. Then we can see fitting equation is the waist circumference ($\Delta 5$) of stretch distance coefficient as follows:

$$\Delta 5 = \sqrt{\frac{Ci}{T}} \left(E_{WG = Bod_{WG} - WG} \right) \dots (7)$$

$$BJKF = \frac{100}{n} \left[\sum_i VSC + Y_i / \sum_i VSC + \chi_i \right] - \Delta 5 \dots (8)$$

Where: Y = maximum distance of node from the edge of the waistline contour, χ Where: Y = minimum distance of node from the edge of the waistline contour, n = number of nodes. Then we can see fitting equation is the Hip circumference ($\Delta 6$) of Jersey Knitting Fabric (JKF) distance coefficient as follows:

$$\Delta 6 = \sqrt{\frac{Ci}{T}} \left(E_{HG = Body_{HG} - HG} \right) \dots (9)$$

$$HJKF = \frac{100}{n} \left[\sum_i VSC + Y_i / \sum_i VSC + \chi_i \right] - \Delta 6 \dots (10)$$

Where: Y = maximum distance of node from the edge of the waistline contour, χ Where: Y = minimum distance of node from the edge of the waistline contour, n = number of nodes.

The fitting form of designing system "body-clothes" from horizontal and vertical cross sections that crossed in more important and informative points. Systems of the equations, uniting both databases and allowing direct of indexes belonging to the clothes outline shape are generated. Relationships for the values of shapes and silhouettes of system "body-clothes" under the influence of pattern indexes (eases equal to differences between the pattern sizes and body dimensions, configuration of counter lines, position of darts, etc.) are received. Informative areas of main kinds of clothes and the equations for their changing are defined.

In additions, comfort is related to how the clothes feel against the body when the individual is wearing it. Some apparel is not meant to be comfortable while other jersey knitting clothes are focused on this issue. Comfort for most clothes is related to everyday actions that must be done when wearing apparel such as sitting, bending, walking, and reaching. These actions must be performed in the clothes without straining the clothes and/or seams or feeling compressed or restricted. Moreover, for a non-umbilic point, two lines of curvature are always perpendicular to each other. We may reduce the distortion along the guideline by taking advantage of this feature. On the other hand, if we define the guideline as a geodesic, we may obtain a fit with the smallest amount of Jersey Knitting cloth materials because a geodesic has the shortest length between two points on the surface

4. CONCLUSION

The behavior investigations of jersey knitting fabrics, during their extraction through a hole have shown that this type of textile material's testing is closer to their performance compared to standard specimen tension tests in uniaxial direction. The prime example of this is tension deformation of bias specimen, i.e. it is evident that in such a case the behavior of a specimen is concerned only with a shear deformation and does not have much similarities with the deformation of specimen in main directions.

In order to improve the fashion design efficiency and make it possible for the common user to design professionally, we developed researches on fashion intelligent school of design. For demonstrate that a new design can be created through utilizing Minimalism paintings, with shown how rich the Minimalism is in providing artistic and aesthetic values that can be utilized as a source of inspiration in the field of fashion trends, to help us for designing a collection of new fashion trends by using minimalism paintings school, As the process of fashion design is a creative thought process, and the garment is a kind of flexible objects, it is a hard work to express and digitize the knowledge of design. In this paper we constructed the 3D of knitting fabrics as stretch cloth of a garment with basic concepts curves surface patches, established the relations between the garment styles and the parameters of 3D garment of knitting fabrics as stretch cloth. By setting up the knowledge base with object-oriented technology and illation mechanism, we accomplished the 3D garment intelligent design. The finite-element approaches show significant promise in the area of fabric motion simulation due to its inherent geniality in dealing with arbitrary shapes, materials, loads, and contact surfaces. Future work must be directed at developing algorithms that promote faster solution times. Current solution times are excessive for use in complex "real-world" garments.

The notions of this paper may have very important applications in theoretical physics, quantum particle physics, particularly in connections with stretch theory, and the integration between 3Dbody scanned measurement and apparel CAD system, and software that will allow automatic alteration of patterns according to scanned measurements & software that will allow the integration between a apparel CAD systems and textiles.

5. References:

[1] Elsayed A. ELNASHAR, Arafa A. NASEF, Elsayed M. SALEEM& Yan LIU,"A Unified Stretch Theory of Ancient Clothes on Some Basic Knowledge For Fashion Dresses Design",; 5th

INTERN October 03rd to 06th 2010, DUBROVNIK, CROATIA .Textile, clothing & design conference- Magic World of Textiles. 2010.

[2] Josef Albers," Artist and Teacher, Dies". New York Times: pp. 33. 26 March 1976. Retrieved 2008-03-21

[3] Kawabata, S.:The standardization and analysis of hand evaluation, check Edition edn, the textile machinery society of Japan (1980).

[4] Piper, David. "The Illustrated History of Art", ISBN 0753701790, p 469, p 470.

[5] V. Kuzmichev, N. Saharova. "Virtual design of system "body-clothes: 150 years of Research and Innovation in Textile Science:11th World textile conference AUTEX 2011, Mulhouse, France, 8-10 June 2011// Book of proceedings, Vol.1, p. 95-98.

[6] William Hanley (January 17, 2008). "Frank Stella". ARTINFO.

[7] http://www.michaelarnoldart.com/Minimalism_Art.htm, last Retrieved at (15-3-2012).

[8] http://en.wikipedia.org/wiki/Kenneth_Noland, last Retrieved at (15-3-2012).

[9] http://en.wikipedia.org/wiki/Ellsworth_Kelly, last Retrieved at (15-3-2012).

[10] http://en.wikipedia.org/wiki/Al_Held, last Retrieved at (15-3-2012).

Address of corresponding authors:

Dr. Fady Bottros Mikhael Hanna (PhD), Lecture of Drawing and Painting, Faculty of Specific Education, Art Education Dept., Kafrelsheikh University, El-Geish Street, Kafrelsheikh city, 33516, Egypt,

E-Mail: fadybottros@yahoo.com , fady.hana@spe.kfs.edu.eg

Assoc. Prof. Dr. ElSayed Ahmed ElNashar (PhD): Associate Professor of Textiles& apparel, Vice Dean for higher studies and research & head of home economic Dept. Faculty of Specific Education, Kafrelsheikh University, Egypt. El-Geish Street, 33516, Kafrelsheikh City. Egypt Cell Phone: (+2) (016) 9288940, Fax: (+2) (047) 3213751, Dr_elnashar@hotmail.com

EFFECT OF CONTINUOUS QUALITY IMPROVEMENT IN SPINNING FOUNDATION ON FACTORY YARN STATISTICS

S. H. El-Golmy, W. A. Hemida, A. S. El-Geiheini

Alexandria University, Faculty of Engineering, Textile Department

Introduction

Abstract: Most of the cotton spinning factories applies the Uster statistics as a guide for the levels of their yarn quality. This impose two conditions, first the non convenient of these statistics to the factory ability, due to the different types of cotton fibers and processing not included in these statistics, and second the difficulty of changing these statics due to the quality improvement procedures applied by the factory. Equations representing the Uster statistics for all yarn quality were early proposed this can enable the factory to impose their statistics. The change in Uster statistics are carried out within seven to twelve years, while the application of an effective quality control system requires a continuous improvement in quality product. The factory statistics has to keep pace with the quality improvement or this improvement will be uncontrollable. The second point of view consists of the evaluation of multi yarn properties when applying these statistics.

Based on the significant regression equations concerning the different yarn specifications and both the yarn count and quality levels, it was possible to attain a factory statistics after each improvement case. This can be made by determining the equations which represents the data obtained within a specified period. Also the statistics of different properties can be obtained by determining four or three points at different conditions and obtaining the required statistics. Also from the obtained results an index concerning the important yarn specifications can be attained. This was obtained for three conditions, first one consist of the yarn quality factor = (tenacity*Elongation at Break)/yarn Evenness ,second one consist of yarn imperfection index = geometric mean of yarn imperfections, while the third is the product of yarn quality factor to the reciprocal of yarn imperfection factor. From that dynamic statistics can be attained.

Keywords: *Quality, yarn statistics, cotton Yarn, yarn quality factor, yarn imperfection factor*

1. Introduction

From more than half a century Uster introduced its statistics which represents an international view of the yarn specification, with the aim to marketing their new instruments. These statistics helps the spinning industry to evaluate the yarn quality, since no yarn standards are available due to the great variability in the material, cotton types, and grades. In the main time yarns with varieties of cottons mix or mixed with waste can be produced. A lot of yarn specification, which depend on processing or the end use are available on the market. While different ranges of yarn quality levels are imposed to the market. This gives a great variation of yarn type which imposes a great difficulty for standardizing them.

At the beginning the statistics consists of yarn evenness while three quality levels were introduced. The progress in measuring instrumentation increase the tested yarn properties, firstly the yarn tenacity and elongation followed by yarn imperfections, count variations, yarn hairiness than finally different imperfection levels was proposed ,with the same five level qualities plotted on log- log charts. These statistics was proposed for carded and combed yarns. To attain higher representation of actual result of the yarn quality, these statistics were divided to different categories, bobbins and cones in 2001 than to weaving and knitted yarns in 2007. This indicates that these statistics began to split the yarn types to categories to decrease the variability's caused by the generalisation applied before.

In [9-10] significant regression equations of the following form were obtained to represent the relation between the yarn property and both the yarn count the quality levels.

$$\log(Y) = a + b \log(C) + cL + dL \log(C) \quad (1)$$

Where Y- is the properties under study, C- the count in Ne, L- the quality level

a , b, c, d the parameters of the regression equation

These regression equations were accepted when the R-square of the equation exceed the value of 0.95. The regressions were determined for all the proposed statistics from 1975 till 2007 for both carded and combed yarns.

Although these statistics were divided to different categories, depending on type of fibres and end use, there still can't represent effectively the variation in factory quality. To introduce statistics for a specified factory on such equations [10] introduce regression equations depending on the factory data base

In the last years the quality control systems insist on a continuous improvement in the quality so the organization can maintain the severe computation in the market. Due to that the spinning industry was faced with two challenges; the first consist of the determination of the yarn statistics at a time lesser than that of the improvement cycle and the second is to obtain a yarn quality index depending

on the end use. The aim of this work is to introduce both a dynamic yarn statistics and a corresponding yarn quality index which coincide with the quality improvement procedure applied at the factory and easy to be determinate.

2. Progressive Yarn Factory index

The yarn quality depends on many properties, the correlation coefficients of these properties are not always independent, and there correlation can be positive or negative. Due to that the index for quality can be affected .The geometrical mean will be introduced as the standards of the index. Two indexes are proposed the first consist of three yarn properties tenacity, elongation at break and evenness, while for the second yarn imperfections are added. Every index will be obtained from quality level or based on the values of yarn statistics.

2.1 Yarn quality factor

The first index consists of the Yarn Quality Factor (YQF) and it is equal to:

$$YQF = (\text{Tenacity} \times \text{Elongation at Break}) / \text{Yarn Evenness} \tag{2}$$

In case of quality level the index will $YQF_L = (L_{tn} \times L_{el} \times L_{ev})^{\frac{1}{3}}$ (3)

Where L_{tn} , L_{el} , L_{ev} are the quality level of tenacity, percent elongation at break and evenness respectively.

While $YQF_S = [(S_{tn} \times S_{el}) / S_{ev}]^{\frac{1}{3}}$ (4)

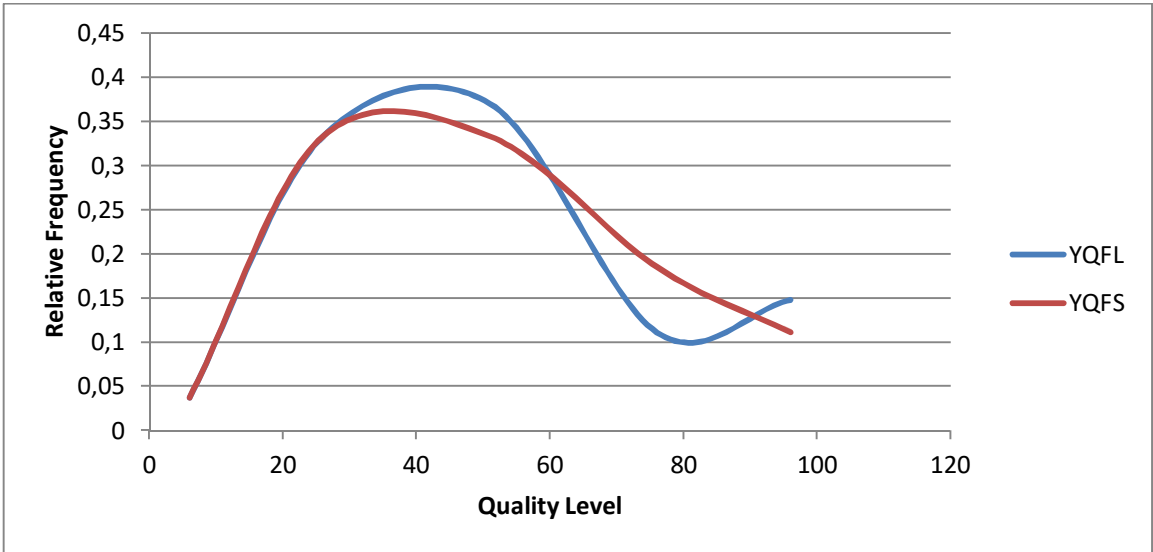
Where S_{tn} , S_{el} , S_{ev} are the standard values of tenacity, percent elongation at break and evenness respectively.

Considering the higher quality value has level 5% while the worth has level 95%.

"Fig. 1." demonstrates the relative frequency curve of YQF_1 and YQF_2 for the whole range of statistics, when applying the relations 3, 4.

From "fig. 1." it is obvious that the YQF_S index is approximately normal and can be considered better representing of the actual values.

The same procedure was applied for the six properties and the Yarn Quality Index (YQI) was obtained for both the quality level and standard values of the yarn properties from the following relations.



"Fig. 1." Relative frequency curves for both YQF

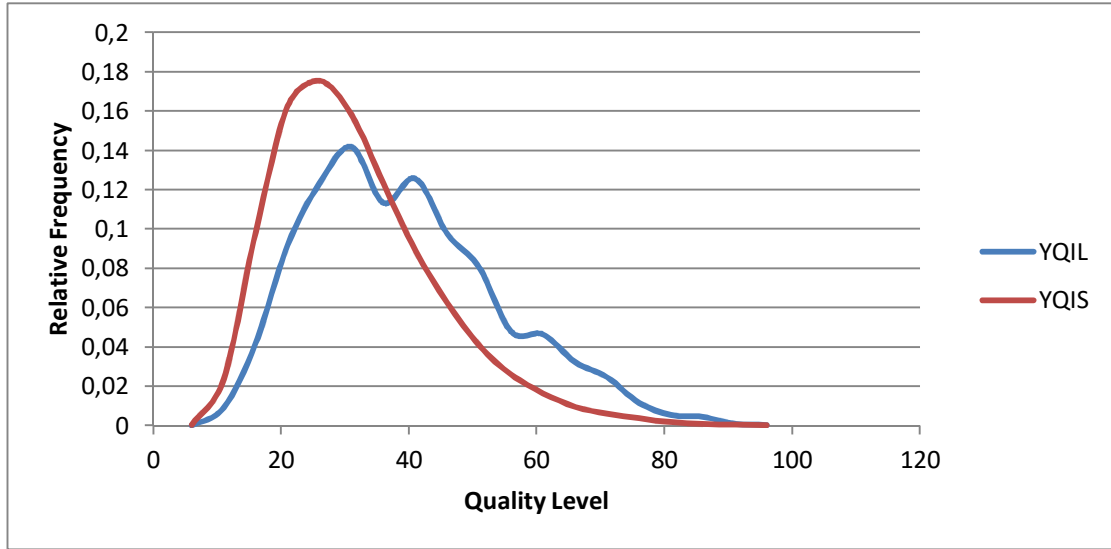
$$YQI_L = (L_{tn} \times L_{el} \times L_{ev} \times L_{th} \times L_{tk} \times L_{np})^{\frac{1}{6}} \quad (5)$$

Where L_{tn} , L_{el} , L_{ev} , L_{th} , L_{tk} , L_{np} are the quality level of tenacity, percent elongation at break, evenness, number of thin places, thick places and neps respectively.

$$YQI_S = [(S_{tn} \times S_{el}) / (S_{ev} \times S_{th} \times S_{tk} \times S_{np})]^{\frac{1}{6}} \quad (6)$$

Where S_{tn} , S_{el} , S_{ev} , S_{th} , S_{tk} , S_{np} are the standard values of tenacity, percent elongation at break, evenness, number of thin places, thick places and neps respectively.

"Fig. 2." demonstrates the frequency curve of YQI_L and YQI_S for the whole range of statistics, when applying the relations 5, 6; from which YQI_S is more representing also of the actual values.



"Fig. 2." Relative frequency curves for both YQI

3. Factory Yarn Statistics

The factory has to attain new yarn statistics every time quality improvement is carried out, also under the progress in material and methodology. For that the yarn statistics had to be determined to attain YQF or YQI which really represents the working conditions. In this case time is needed to have robust indexes. Since the relation (1) describe the dependence of yarn properties on both yarn count and quality level is a straight line relation in log-log scale for counts and semi log for quality levels equation (1), the yarn statistics can be obtained simply by the slope of the straight lines. This will need minimally four points and maximally six points.

Assuming that in case of four points determined from the data base are as follows:

Y_{11} is the value of a definite yarn property at yarn count C_1 and quality level L_1

Y_{21} is the value of a definite yarn property at yarn count C_2 and quality level L_1

Y_{12} is the value of a definite yarn property at yarn count C_1 and quality level L_2 .

Y_{22} is the value of a definite yarn property at yarn count C_2 and quality level L_2 .

To determine the Y_{31} , yarn property at yarn count C_3 and quality level L_1

The following relation is applied:

$$\log Y_{31} = [\log Y_{11} + \log (C_3/C_1) \times (\log(Y_{21}/Y_{11}) / \log(C_2/C_1))] \quad (7)$$

To determine the Y_{13} , yarn property at yarn count C_1 and quality level L_3

The following relation is applied:

$$\log Y_{13} = [\log Y_{11} + \log(Y_{12}/Y_{11}) \times ((L_3 - L_1) / (L_2 - L_1))] \quad (8)$$

From relations (7, 8) the four points can determine the whole range of the statistics, to determine both YQF and YQI the yarn property at any count had to be applied at quality level 5% and 95%, from the case study carried it is better to attain the properties of these two levels from the above equations and not direct from the data base. From data base we obtain the property at the median and both the upper quartiles or lower quartile, since they are more realistic. From equations (5, 6, 7, 8) the indexes can be obtained.

4. Case Study

This procedure was applied to a spinning factory after carrying experiments for quality improvement. Thousand measurements were needed for determining the yarn statistics. The time available to obtain the needed measurements was limited to ten days. For that the samples were taken from different bobbins spindles and within different length of the bobbin building. Also the testing laboratory worked for eight to twelve hours more than the usual. The six mentioned properties of two counts with the higher productivity were determined for the medium and the lower quartile; there values are shown in "Table 1".

Table 1 the properties of two counts at two quality levels from data base

Count Ne	Quality Level	Tenacity RKM	Elongation %	Evenness	Thin Places	Thick Places	Neps
40	50%	24.97	6.015	7.165	33.52	287	182.3
40	75%	23.06	5.669	6.753	60.07	460.6	235.2
60	50%	25.12	5.679	6.765	70.83	404.2	310.5
60	75%	23.17	5.415	6.451	102.6	606.1	366.2

From "Table 1" it is possible to determine the whole properties of the other counts at the needed quality levels by applying equations (7, 8). The properties of different counts and levels are shown in "Table 2".

The four indexes YQF_L , YQF_S , YQI_L , YQI_S , can be determined for the obtained data "Table 3" represents the YQI_S for the four counts at the five quality levels.

Table 2 the properties of produced counts at five quality levels from equations

Count Ne	Quality Level	Tenacity RKM	Elongation%	Evenness	Thin Places	Thick Places	Neps
40	5%	28.82	6.691	10.84	11.73	122.5	115.3
40	25%	27.04	6.382	11.49	18.71	178.9	141.3
40	95%	21.64	5.407	14.09	95.78	672.3	288.3
60	5%	29.05	6.188	11.37	36.37	194.9	230.6
60	25%	27.23	5.956	12.01	48.91	269.5	263.2
60	95%	21.72	5.212	14.54	137.9	838.2	418
80	5%	29.21	5.854	11.77	81.15	270.9	377.3
80	25%	27.37	5.672	12.4	96.71	360.5	409.2
80	50%	25.22	5.453	13.23	120.4	515.3	453
80	75%	23.25	5.242	14.12	150	736.5	501.5
80	95%	21.78	5.079	14.87	178.7	980.2	544
100	5%	29.34	5.607	12.09	151.2	349.7	552.6
100	25%	27.47	5.461	12.71	164.1	451.7	576.3
100	50%	25.3	5.283	13.53	181.8	622.1	607.3
100	75%	23.31	5.111	14.4	201.3	856.7	640
100	95%	21.83	4.977	15.13	218.4	1107	667.4

Table 3 Comparison between YQI_s levels for different counts

Count	5%	25%	50%	75%	95%
40	5	19.51	40.97	68.07	95
60	5	20.99	43.63	70.25	95
80	5	22.11	45.5	71.7	95
100	5	23.56	47.88	73.51	95

5. Conclusion

The obtained results indicate that a factory applying an improvement program can attain its yarn statistics within a very short time and can also improve this statistics within time till the implantation of new improvement procedure. The statistics obtained demonstrate the ability of the factory under study and can be used as a comparison between different time and different type of fibers, methodology and processing.

Reference

- 1- Douglas, K. "The Uster Statistics1964", Uster News Bulletin, No.5 December 1964 pp3-4.
- 2-Douglas, K. "The Uster Statistics1969", Uster News Bulletin, No.14 April1970 pp3-4
- 3- Douglas, K. "The Uster Statistics1975", Uster News Bulletin, No.23 August 1975 pp5-6.
- 4- Douglas, K."The Uster Statistics1982", Uster News Bulletin, No.29 September1982 pp17-21
- 5-Douglas, K. "The Uster Statistics1989", Uster News Bulletin, No.36 October 1989 pp25-.32
- 6-Farber, Ch. Furter,R."The Uster Statistics 1997", Uster News Bulletin, No.40 May 1997 pp63-.75
- 7-CD, "Uster Statistics 2001"
- 8-CD, "Uster Statistics 2007", Version 2.0
- 9- Hemida, W.,El Gholmy,S.,El Geiheini,A. "Global quality of combed cottonyarns whithin the last half century", 5th ITCDC,Dubrovnik, Croatia,2010
- 10- Hemida, W.,El Gholmy,S.,El Geiheini,A. "Progress In statistics of carded yarns quality within the last half century"1th World Textile Conference, SMARTEX -EGYPT2011

COMPACT FORCE USING ROUGH SET THEORY OF GEOMETRY SHAPE FOR STRETCH CLOTHES DESIGN

ELSAYED A. ELNASHAR

Faculty of Specific Education, Kafrelsheikh University, Egypt

ABSTRACT:

This paper discusses a new approach being developed for modeling the compact force as dynamic behavior of stretch clothes in apparel surfaces. While the structure design and behavior of yarn (warp-weft) creation of shapes and images is relatively easy, accurate control of color/weave rendering of intimately blended pre-colored yarns is a critical and difficult to control attribute. An aim of this paper is to propose rough set theory applied the concept of compact force to. For flexibility, geometry shape objects described compact force for stretch clothes design often consists of complex objects the current progress in developing models combining colors/weaves and geometry of multi-layer woven structure design and compact force behavior of yarn, thereby reducing or even eliminating the need for physical sampling prior to production,

Keyword: rough set theory, compact force, stretch clothes, geometric design

1. INTRODUCTION

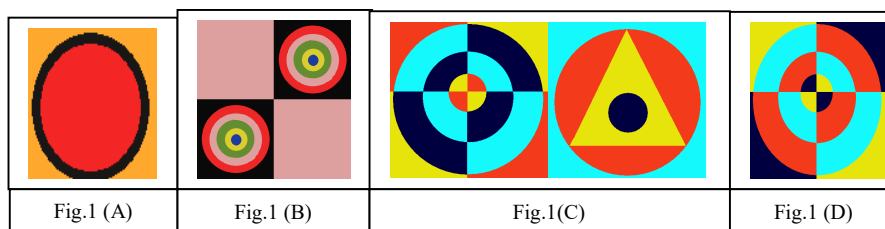
Rough set theory which is a useful tool for analyzing a vague description in decision situations was proposed by Pawlak.Z , as a tool for data mining and also is done theoretical researches for extensions [1]. For analyzing knowledge representation, rough set theory applied an information system which is defined as a finite information table, the rows of which are labeled by objects, Thus; compact force of two-component multilayered woven fabrics provide many possibilities for a designer to vary the appearance of garments; introduce features such as bulk, strength and abrasion resistance; produce lining less garments with good hygienic properties; and combine special garment functions with ergonomic factors. Spandex production accounts for 0.9% of the world natural and manufactured fiber production. It is used in sweaters, tops, trousers, formal suits, jackets, sleeveless dresses, vests and knickers, shaped garments, hosiery, swimwear, sportswear, and bodies. While the increase in spandex production and markets is significant, little scientific research has been published [2].

1.1. Rough Set Theory of Multi-Layer Concept

we introduce a concept of rough set theory using multi-layer woven fabric consists of at least two layers, which are woven one above the other and stitched together. In rough set theory, an information system is based on the decision table, which is theoretically same as relational database of double woven fabric contains two systems of warp, face and back, and two systems of weft for compact force using rough set theory of geometry shape objects described for stretch clothes design has more flexible information structure. The fabric can be called either two-ply fabric or double fabric. Compact force interlaced the face warp threads with the face weft threads forms upper fabric (layer), and the compact force interlaced the back warp threads with the back weft threads forms the lower fabric (layer) of the double fabric. Two-component multilayered fabrics are woven using two interlaced weaves: main and lining. The main weave, which forms the outer surface, gives the desired appearance of the fabric and provides its strength and abrasive resistance. it does not take into account the compressibility of threads and their deformations which occur in contact with other threads and due to their interlacing, and simplifies the shape of the parts of threads to be rectangular[3].

2. EXPERIMENTAL WORK

Materials and Weave Structures: to verify the model broad range of shapes with weaves/colored warp and filling yarns were produced. Figure1 (A, B, C and D) illustrated the simple shapes with weaves/colored and on double-layers of weave/color combination constructed for the validation purpose. The materials, colors, and on-loom fabric count (warp and pick densities) of the warp and weft yarns used to construct the simple weaves of figure (2-5) are depicted in Table 1.



2.1. Constructions: The cotton yarns of Table (1) are ring spun and the polyester is an untwisted continuous filament yarn. The values of packing factor of 0.6 for ring spun yarns and 0.65 for filament yarn were used. The diameters of the yarns in Free State (not woven) were also measured by two methods: (1) type yarn profiler and (2) An optical Microscope. Additionally, the yarns diameters were measured in the fabric for each weave structure. The purpose of obtaining the four

values of yarn diameters is to compare and contrast the differences in colors/weaves prediction utilizing different values of yarns diameters.

Table 1. Specifications of yarns and on-loom fabric count utilized to construct the simple weaves

	Yarn/ cross section		Material	Yarn Linear Density, Tex	Thread Density 1/cm
Warp	Green	0.2748 mm	100% Mercerized Cotton	2x29.5	33
	Yellow	0.2748 mm			
	Red	0.2748 mm			
	Blue	0.2748 mm			
Weft	Weft 1		100% Cotton	1x50	33
	Weft 2	0.01707 mm	92%/8% polyester/Spandex* (Single Covered)	20.4	
	Weft 3	0.0666 mm	91%/9%Polyester/Spandex**(Single Covered)	20.7	
Weft 4	Weft 2		92%/8% Nylon/Spandex* (Single Covered)	20.1	

*40 Denier Lycra® Spandex of Invista was used as core, ** 40 Denier Esdex-1169 Spandex of Lubrizol was used as core; Arrangement of weft yarns was altered to provide different 3D effects. And weaving machine as shown in table (2).

Table 2. Specifications Weaving Machine

Weaving machine	Dornier rapier loom equipped with Staübli Monobloc Electronic Jacquard
Jacquard head power (capacity)	5,120 hook
Total number of Warp yarns	4,800 pattern ends
Fabric width	145 cm
Loom speed	450 picks/minute

2.2. Scouring process: A general process suitable for most of the fabrics containing Spandex comprises fabric relaxation followed by scouring. Exhaustion technique was employed to affect by using scouring machine, was done on Werner Methis Jumbo Dyeing Jet, JFO Model. AG, USA. And the fabrics tested in, faculty of textiles NCSU, USA, scouring processes under conditions commonly used for spandex fabrics according AATCC Standard Test Method [4]. 50 cm from each sample were sewed together in one rope then introduced into the jet machine. Using a liquor ration of 30, the calculated amount of water was pumped first followed by the addition of 3 g/l NaOH (50%), 6 g/l, H₂O₂ (50 %). The scouring temperature was gradually increased as maximum to 140°F (60°C) in 30 min then kept constant for another 30 min. At the end of bleaching time, the liquor cooled down then drained and the samples washed with hot water then washed with cooled water. Finally the samples washed again twice with water then centrifuged and dried at ambient conditions for 10 after that 6 min.[4].And the thickness was measured by Thickness Mm by EINashar Digital Thickness Test Method .®[5]

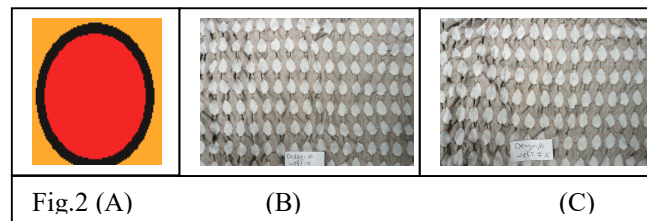
3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Fabric's results, the total number of samples produced utilizing the simple weaves is 16(4 shapes design, 8 weaves, 4 weft types, 4 samples for each shape). Double rapier Picanol GTM weaving machine was used to weave the simple weave structures. The warp and filling yarns specifications and fabric count used for the preparation of 60 artwork weave structures of Figure 3 are shown in table 2. The warp yarns were arranged in sequential order of one green, one yellow, one red, and one blue. While the weft yarns were arranged one white of spandex (polyester/spandex) as single covered, as the following weave structures:

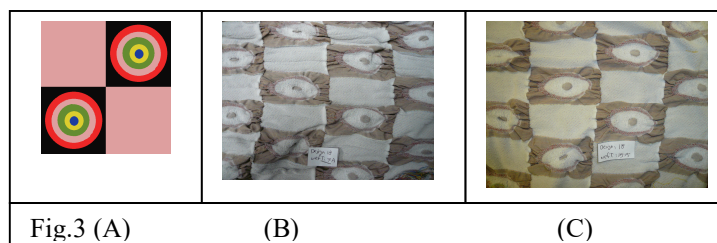
- : Plain Weave, ■ 2X2 Twill (Double Cloth) ■ : 8-H Sateen (Double Cloth),
- : 7-H Sateen (Double Cloth), ■ : Plain Weave (Double Cloth) ■ : 12-H Sateen (Double Cloth), and
- : 14-H sateen (Double Cloth).

3.1. Images of Fabrics after Relaxation

In figure 2, illustrated pattern design (A), and in (B) fabric by using weft 2: strength potential 57.5 % , and (C) by using weft 1: strength potential 62.7 % , then the balance while using spandex wefts with circle pattern one side is a mirror image of the other side things just looks right, and more exciting and dramatic of wrinkle in fabric. So, rhythm is refers to how attention is led around the artwork or the outfit, rhythm is achieved when the lines, shapes, colors, wrinkle textures, or patterns in clothing and wrinkles like accessories are arranged to lead the viewer's eye easily from one part of the artwork to another. And rhythm-gradation of thin at top to thick strips, small at top to large down

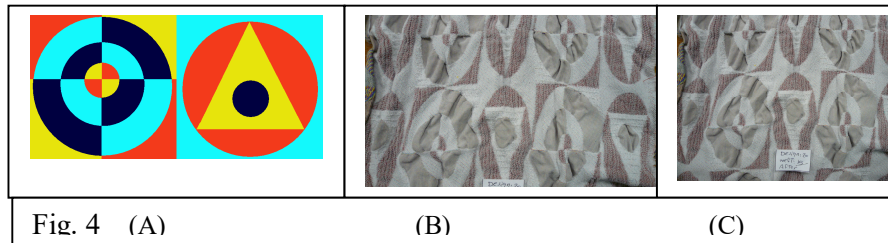


In figure 3, illustrated pattern design (A), and in (B) fabric by using weft 1: strength potential 69.0% , and (C) by using weft 2: strength potential 66.4 % , the emphasis while using spandex wefts with circle pattern creates a center of interest, also referred to as a focal point. A dominant focal point or center of interest in a wrinkle garment or an outfit created by the use of line, shape, color, wrinkle texture, and/or pattern. And an outfit without a dominant point of interest appears uninteresting, boring, and unfinished. Two or more dominant areas or points of emphasis are distracting wrinkle and confusing the eye becomes overly stimulated and the effect is spotty and displeasing.

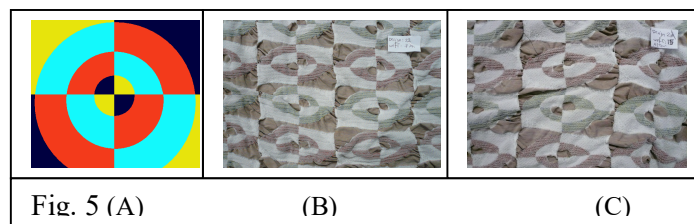


a - harmony while using spandex wefts with circle pattern creates a center of interest; harmony is achieved when unity and variety are effectively combined. We can obtain "harmony- unity": the design is seen as "whole". Unity can be achieved through matching and coordinating, and "harmony-variety": refers to the use of lines, shapes, colors, wrinkle textures and patterns with enough variety to avoid boredom, but not so much variety as to create conflict. unity "things that are alike" a sense of completeness, when nothing is missing, left out or undone both can be overdone, the key is to balance both to achieve harmony.

b- Emphasis while using spandex wefts creates a gravity wrinkle of center interest, also referred to as a circle focal point. In figure 4, illustrated pattern design (A), and in (B) fabric by using weft 1: strength potential 70.6% , and (C) weft 2: strength potential 69.6 % , a dominant focal point or center of interest gravity wrinkle in clothes for a garment or an outfit created by the use of line, shape, color, gravity wrinkle of texture, and/or pattern. And two or more dominant areas or points of emphasis are distracting and confusing the eye becomes overly stimulated and the effect is spotty and displeasing.



In figure 5, illustrated pattern design (A), and in (B) fabric by using weft 1: strength potential 71.1% , and (C) weft 2: strength potential 65.9% , harmony is achieved while using spandex wefts when unity and variety are effectively combined. The design is seen as “whole”. And unity can be achieved through matching and coordinating, so harmony variety can relieve monotony by giving the eye a number of different details to look at refers to the use of lines, shapes, colors, textures and patterns with enough variety to avoid boredom, but not so much variety as to create conflict. While verity "Things that are different" when the design has differences to create interest. Then unity a sense of completeness, when nothing is missing, left out or undone both can be overdone, the key is to balance both to achieve harmony.



We calculate the dimensions of the woven sample before and after wet relaxation were used to calculate the stretch potential using Equations 1 and 2. Maximum Stretch Potential % in length (warp) direction,

$$SP_{L,max} = \frac{L_{on-loom} - L_{relaxed}}{L_{on-loom}} \times 100 \quad (1)$$

Maximum Stretch Potential % in width (weft) direction,

$$SP_{W,max} = \frac{W_{on-loom} - W_{relaxed}}{W_{on-loom}} \times 100 \quad (2)$$

Here Lon-loom and Won-loom are the length and width of the on-loom fabric. L relaxed and W relaxed is length and width of the woven samples after wet relaxation. The target stretch dimensions at which the woven samples would be heat-set were calculated using Equation 3. Fabric Dimensions at Target Stretch of y% [6]

$$W_{y\%} = W_{on-loom} - \frac{(y * W_{on-loom})}{100} \quad (3)$$

3.2. Compact Colour Values of Fabric Stretch potential

Yarn mass per length unit, threads density, stretch potential and weave determine the size and the shape of the stretch surfaces on a fabric, which are covered with warp and weft threads, stretch potential geometrical models of plain weave, 2X2 Twill (double cloth),H sateen (double cloth), 7-H sateen(double cloth),plain weave (double cloth),12-H Sateen (double cloth),and 14-H sateen (double cloth), with the warp interlacing point- w and the weft interlacing point-f. Colour surfaces are warp-1, weft-2 and space between threads; the diameters of the warp and weft threads, and

1/gw and 1/gf the spaces between the warp and weft threads, the size of the stretch weft and warp interlacing point surface is calculated from the geometrical model. With further analysis of the warp and weft interlacing point geometry the fractions of individual colour surfaces are mathematically defined with regard to the entire colour repeat. The surfaces are defined by considering the colour and the place of appearance in the fabric. The geometry of the weaves with larger repeat differs from plain weave in the size of colour repeat, which means in the number of the warp and stretch weft interlacing points in the smallest colour repeat unit. Wavelengths are defined with chemical and optical properties of the substrate. If reflectance R (%) and colour values L*, a*, b* of the warp threads-w and potential weft threads-f and substrate-p are considered, the reflectance and L*a*b* values of a fabric can be expressed with Equations (4) to (7). $SP_{W\%}$ the ratio stretch potential of weft direction

$$R_{tk}(\lambda) = (R_w u_w)_{(\lambda)} + \frac{(R_f u_f)_{(\lambda)}}{SP_{W\%}} + (R_p u_p)_{(\lambda)} = \quad (4)$$

$$L^*_{tk} = (L^*_w u_w) + \frac{(L^*_f u_f)}{SP_{W\%}} + (L^*_p u_p) = \quad (5)$$

$$a^*_{tk} = (a^*_w u_w) + (a^*_v u_v) + (a^*_p u_p) = \quad (6)$$

$$b^*_{tk} = (b^*_w u_w) + \frac{(b^*_f u_f)}{SP_{W\%}} + (b^*_p u_p) = \quad (7)$$

Where d = Yarn diameter in cm, Nt = Yarn number in tex (g/km), ρ_f = Fiber density (g/cm³), ρ_y = Yarn density (g/cm³)

$$\text{Yarn packing fraction (or factor)} = \phi = \frac{(\rho_y)}{(\rho_f)} = \frac{\text{Yarn density (g/cm}^3\text{)}}{\text{Fiber density (g/cm}^3\text{)}} \quad (8)$$

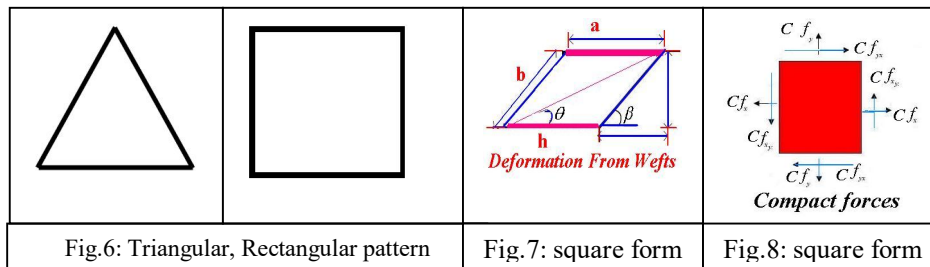
3.3. Compact Force in Patterns of Triangular, Rectangular and Circle

Triangular, Rectangular and circle pattern are the face of the original elements of artwork into three smaller during this all-quad woven fabrics mesh conversion, of warp and weft yarns that appears on the fabric faces, which is a function of the constructional parameters (warp and filling yarns densities, warp and filling fiber densities, warp density, pick density, weave, warp color arrangement, and weft color arrangement, the changing between two-layers). To predict contribution of each colors/weaves to the fabric surface, we considered idealized fabric geometry with the following assumptions to simplify calculations since real fabric construction parameters are rather complex in their shape:

1. Yarns' diameters are uniform cylinders.
2. Warp spacing at the weave intersection and under the float is constant.
3. Pick spacing at the weave intersection and under the float is constant.
4. The projection (two-dimensional) of the fabric on a plane parallel to fabric plane is considered.
5. Yarns' are uniformly colored/weaves.

The resultant proportions of colors/weaves present on the surface of the woven design are calculated for the repeat that represents an entire region in the Jacquard design.

3.4. Compact Force of Wefts in Shape Square



In differential geometry, deformations from the wefts on a surface are considered as a series of twisted curves which generate into a three-dimensional shape in figure6. This theory is applicable to the surface of the material in fabric buckling, folding and drape. The differential geometry parameters can incorporate the mechanical properties of a material by relating these mechanical properties to the changes in curvature as a surface is transformed into another surface.

Within the structural unit, the uniform deformation, and the small deformation assumption, then prescribed strain increment (x y x y] with strain calculation along any direction,

$$ds^2 - dS^2 = dX^T (F^T F - I) dX = dX (2E) dX =$$

$$\varepsilon = \frac{ds - dS}{dS} = \frac{dX (E) dX}{(dS)^2} = \quad (9)$$

ds , dS : the length of a material line element (dX) after and before deformation , F : deformation tensor, E : strain tensor , Strain and Force , and Strain along α and γ fiber directions

$$\varepsilon_\alpha = \frac{[(a|0)] \begin{bmatrix} \Delta \varepsilon_x & \Delta \varepsilon_{xy} \\ \Delta \varepsilon_{xy} & \Delta \varepsilon_y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |a| \\ 0 \end{bmatrix}}{|a|^2} = \Delta \varepsilon_x = \quad (10)$$

$$\varepsilon_\gamma = \frac{[ab] \begin{bmatrix} \Delta \varepsilon_x & \Delta \varepsilon_{xy} \\ \Delta \varepsilon_{xy} & \Delta \varepsilon_y \end{bmatrix} \begin{bmatrix} |a| \\ |b| \end{bmatrix}}{|a|^2} = \Delta \varepsilon_x \quad (11)$$

$$= \frac{a^2}{\sqrt{a^2 + b^2}} \Delta \varepsilon_x + \frac{2ab}{\sqrt{a^2 + b^2}} \Delta \varepsilon_{xy} + \frac{b^2}{\sqrt{a^2 + b^2}} \Delta \varepsilon_y \quad (12)$$

Forces acting on α and γ fiber directions

$$Cf_\alpha = E_\alpha A_\alpha \Delta \varepsilon_x =$$

$$Cf_\gamma = E_\gamma A_\gamma \left[\frac{a^2}{\sqrt{a^2 + b^2}} \Delta \varepsilon_x + \frac{2ab}{\sqrt{a^2 + b^2}} \Delta \varepsilon_{xy} + \frac{b^2}{\sqrt{a^2 + b^2}} \Delta \varepsilon_y \right] \quad (13)$$

Forces on the Structural Unit: Compact forces of Deformation on square shape Where force acting on x and y directions, compactness, viscoelasticity, and unifying elastic material assumption:

$$Cf_\chi = n_\chi^\alpha Cf^\alpha + n_\chi^\gamma Cf^\gamma \cos \beta = \quad (14)$$

$$Cf_{\chi_\gamma} = n_\chi^\gamma Cf^\gamma + n_\chi^\alpha Cf^\alpha \sin \beta = \quad (15)$$

$$Cf_\gamma = n_\gamma^\gamma Cf^\gamma \sin \beta = \quad (16)$$

$$Cf_{\chi_\gamma} = n_\chi^\gamma Cf^\gamma + n_\chi^\alpha Cf^\alpha \cos \beta = \quad (17)$$

n_χ^α , n_χ^γ , the number of α or γ fiber on the boundary surface facing x or y direction , Stresses on the structural unit , calculation a crinkle distortion , and Compact Forces of Deformation on square shape

$$CD = \sqrt{\frac{SP\%}{CWR/mm}} + \frac{warp + WR}{WR} \% \quad (18)$$

Where: CD: Crinkles Distortion, ST%: Stretch potential %, CWR: Crinkles width Repeat/mm., and WR: Weft Repeat

3.5. Compact Force of 3D triangulated of Double-layer woven fabric:

The surface area of a 3D triangulated surface can be computed as a sum of all triangle area, which is trivial application of formula. However, the fabric wrinkles and deformations in the scan data make such calculation unreliable. Even after curve fitting to each cross section, the total area of triangulated meshes as effects between as stretch potential of spandex and the structures of double-layers tend to be large than the real area. We believe that the numerical integration method is a better approach because surface area is the double integration of surface for the two layers of fabrics coordinates, which acts as low layer while changing with height layer out deformations. Surface areas between the double-layers and compact force of stretch of weft and wove structures. For better approximation, the following formula which takes layers of woven fabrics, namely:

$$\text{WarpFloatDistortion} = \frac{\text{weft contraction for each float}}{\text{the warp float length}} \times 100 \quad (19)$$

$$S_D = 100 \pi \frac{\omega \int}{4} + \frac{WFD}{SPW} \left[\int \frac{K_C + \sum(h_y + h_w)}{4TK} + \frac{(\rho_y)}{(\rho_f)} \right] \quad (20)$$

Where: S_k = shape Deformation. WFD = Warp Floated Distortion. TK = fabric thickness. $SPW, \max =$ Stretch potential. ω = width of shape. \int = length of shape. K_C = cloth cover factor. ρ_y = yarn density. ρ_f = fiber density., $(h_y + h_w)$

Where: $L(h)$ is the parameter of a cross sectional curve at level h and h_2 are the "height" of the bottom, middle and top cross section, respectively. The perimeter is the sum of point-to-point distance (chord length).

3.6. Compact force models

Compact force mathematical models were worked into different structures of double layers of woven with different assumptions. In these models, the kind of deformation occurring with the effect of spatial force acting upon a fabric placed on a square frame was studied. The main assumptions here were the spandex yarn elongation, the intersection angles between the layers and yarns systems, and during the deformation period, because of spandex yarn elongation, a shape like a pyramid, square and circles shapes having occurred. So the compact force needed for deformation was calculated with the double layers of woven fabrics. the conditions that these computer programs symbolize in general are represented in Figure9 .

L_0 : The side length of the square frame in which the fabric is placed

N : The number of the warp yarns in the frame

M : The number of the weft yarns in the frame

$N/2$: The number of the warp yarns to the middle point of the frame

j : The warp indices

i : The weft indices

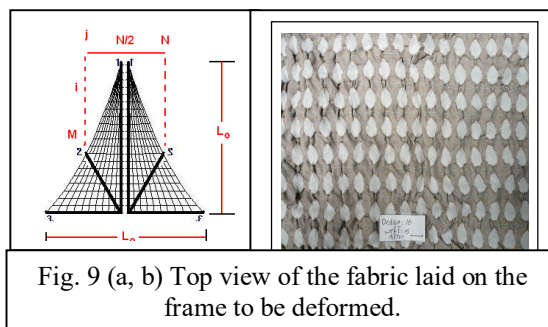


Fig. 9 (a, b) Top view of the fabric laid on the frame to be deformed.

Understanding how panels are created, and being certain which way up they are compact force of surface has been designed to be as easy to use as possible. Throughout the program, the intention

has been to make it possible for the user to create their structure with a minimum of key presses or button clicks. to achieve this aim, it has been necessary to make some relatively arbitrary choices about how certain parts of the software should work. This is particularly so in that part of the software that deals with creating patterns. In order to minimize the choices that had to be made, and to streamline the process, a couple of specific conventions have been built into the software:

- 1) Of the two Stitch lines that make up the edges of a given panel, the stitch line with the lower number is deemed to be the left-hand side of the panel.
- 2) each stitch type is deemed to run in a particular direction: horizontal Stitch s run left-to-right , vertical Stitch s run top-to-bottom , right diagonal Stitch s run from top left to bottom right , left diagonal Stitch s run from bottom left to top right, and geodesic Stitch run in the direction in which they were created.

Let us examine what these conventions actually mean, and what affect they have on the actual panel-creation process. Consider the tent portion below: Tent portion with Stitch s defined on it, the dark lines represent the Stitch s. When surface calculates the panels defined by this stitch (1) is deemed to be the left-hand side of the panel, and stitch 2 the right-hand side. Next, it is necessary to find the start points of the stitch.

The fundamentals of the geometric assumptions of the computer program are shown in Fig. 10(a), (b) and (c).

As will be seen in Fig. 9(b),

$$L_{n/2} = \left(\frac{\sin \alpha \sqrt{(L_o / 2)^2 + D^2}}{D} \right) D / L_{o/2} \quad (21)$$

Can be detrained So , $\left(\frac{j}{N / 2} \right) - \left(\sqrt{\frac{j}{N}} \right) + \frac{2 j + l_j}{N}$ (22)

j : The sequence of any warp yarn, l_{oj} : The initial length of any one of the warp yarns

l_j : The length of any one of the warp yarns after deformation, and $N/2$

Figure 10 Geometric assumptions forming the fundamentals of the computer programs (a) Distribution of the pressing force, (b) Position at the perpendicular cross-section after deformation $L_0=2$: The length until the middle point of the frame side , $L_n=2$: The length of the yarn until the middle point of the frame side after deformation , (c) Comparison between before and after deformation (Top view)

The all results in a panel as below:

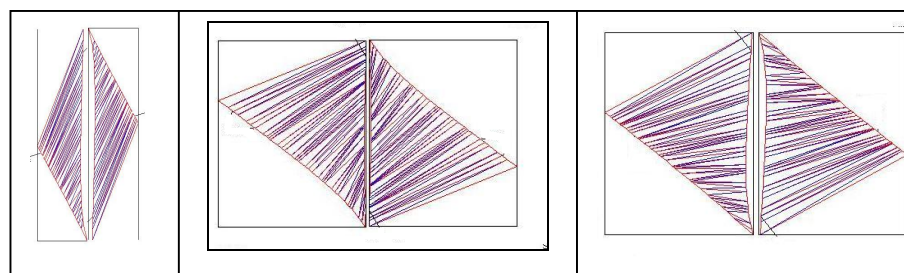


Fig. 10 Panel produced from the tent region between Stitch 1 and 2

Similarly, the second panel (between stitch s 2 and 3) has Stitch 2 on the left-hand side, stitch three on the right-hand side, and has the start points of the Stitch s at the bottom of the panel , And the panel produced from the tent region between Stitch 2 and 3

4. CONCLUSIONS

in this paper describe an experimental and computational approach to determine the compact force on surface area and volume of an inflated 3d triangulated of double-layer woven fabrics we

acquired inflated 3d surface of the round model 3d triangulated of double-layer woven fabrics using a 3d laser scanning system and computed their surface areas and volume with a numerical integration approach. Using yarns, containing Spandex combined with variation in fabric tightness through utilizing different weaves led to producing 3D fancy effects upon relaxation of fabrics (washing under low or no tension) without the need for heat, chemical treatment, or mechanical devices such as those used to produce crinkle effects. The two Spandex varieties used did not show appreciable difference in regards to the 3D effects. We developed a geometric model to predict colors/weaves contribution of each colored yarn in a weave structure. The geometric model combined with existing color mixing model allow the prediction of final color of woven fabrics constructed from colored yarns. The excellent correlation between the predicted and measured values of color attributes L^* , C^* and h_0 for wide range of colors/weaves indicates that the model could be used to automate the process of color assignment to obtain patterns that match the artworks without human intervention. This will enable the woven fabric producers to eliminate unnecessary trials and thus quickly respond to customer order and reduce the manufacturing cost of intricate fabrics.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The author express their gratitude to Prof. Dr. Abdel-Fattah M. Seyam, from College of Textiles, North Carolina State University Raleigh, NC, USA, for support This work and is funded by Lubrizol Advanced Materials, Inc., State of North Carolina, and Egyptian Government. We appreciate Unifi, Inc., Madison, NC, USA for the formation of single covered yarns.

6. REFERENCES

- [1] Pawlak, Z., and Skowron, A. (2007). Rough set: Some extensions, Information Sciences, 177(1):28-40.
- [2] ElNashar ElSyaed, Tamer Hamouda, and Abdel-Fattah M.Seyam. [2008]" Three-Dimensional Effects Using Yarns Containing Spandex and Influence of Spandex Type." Poster. The 1st International conference of applied Arts-Domitta, 13-15 May 2008.
- [3] Helena Gabrijelčič, Krste Dimitrovski (2005)"Evaluation of Theoretical Geometrical Model for Determining Surface of Colour Components in Fabrics". 5th World Textile Conference AUTEX 2005, 27-29 June 2005, Portorož, Slovenia.
- [4]. AATCC Standard Test Method, D-79-1968.
- [5] ElNashar E.A., Egypt. Patent, 986/2011 , Patent Office, Technology Development and Scientific service Sector, Academy of scientific Research and technology , Ministry of State for scientific Research, Cairo , Egypt(2011)
- [6] Kavita Mathur, ElSayed ElNashar, Peter Hauser, and Abdel-Fattah M. Seyam., [2008]"Stretch Potential Of Woven Fabrics Containing Spandex" 5th International Conferences, Textile Research Division, under the title "Textile Processing: State of the Art & Future Development". 6-8 April 2008.

Address of corresponding author:

Prof. Dr. ElSayed Ahmed ElNashar (PhD):

Associate Professor of Textiles & apparel, Vice Dean for higher studies and research & head of home economic Dept., Faculty of Specific Education, Kafrelsheikh University, Egypt.

E El-Geish Street, 33516, Kafrelsheikh City. Egypt

Cell Phone: (+2) (0106) 9288940, Fax: (+2) (047) 3213751

E-mail: elsayed.elnashar@spe.kfs.edu.eg ; Dr_elnashar@hotmail.com

OPTIMUM LAYOUT OF KNITTED GARMENT INDUSTRY BY APPLYING LEAN STRATEGY

BY

El Geiheini, A., El-Kateb S., and El-Gholmy S.

Alexandria University, Faculty of Engineering, Textile Department

Abstract

Garment industry in the world forms the largest part of the existing Industrial sector. It has widely increased the consumption of the ready made garment in the last few years. Garment industry has a great potential for future growth and improvement of the international economy of the competitive market. The exports of the garment products of all kinds have vital importance to the economy of the market share; due to this fact competition with foreign markets has been the most important problem that faces garment manufactures. Therefore, garment manufacturing facilities have to undergo a major transition. This transition will not only require new tools and technologies, but also more important new management strategies. Lean strategy reflects value maximization and both waste and steps minimization to achieve target competitive advantages. One of the lean principles is process improvement and simplification, which includes attaining an optimum layout of plants in garment mills. Inefficient layout causes unnecessary movement of material affecting both time and energy of workers, which in turn affects product's productivity and quality. This paper analyzes the existing layouts of sewing machines and proposes an optimum layout of machinery for some knitted fabric styles to maximize benefits from lean basics.

1-Lean introduction:-

1-1 Lean History:

Lean principles come from the Japanese manufacturing industry. Essentially, lean is centered on *preserving value with less work*. Lean manufacturing is a management philosophy derived mostly from the Toyota Production System (TPS) (hence the term Toyotism is also prevalent) and identified as "Lean" only in the 1990s [1]. Henry Ford was the first person to understand the impact of process speed on cost and create what he called flow production. [2]. His "process" was fabulously successful for a several years... but ultimately failed because it could only produce one product [4]. Toyota's development of ideas that later became Lean may have started at the turn of the 20th century with Sakichi Toyoda, in a textile factory with looms that stopped themselves when a thread broke, this became the seed of automation and *Jidoka*. Toyota's journey with JIT may have started back in 1934 when it moved from textiles to produce its first car. Kiichiro Toyoda, founder of Toyota, directed the engine casting work and discovered many problems in their manufacture. He decided he must stop the repairing of poor quality by intense study of each stage of the process [1]. As Kiichiro Toyoda, Taiichi Ohno, and others at Toyota looked at this situation in the 1930s, and more intensely just after World War II, it occurred to them that a series of simple innovations might make it more possible to provide both continuity in process flow and a wide variety in product offerings. They therefore revisited Ford's original thinking, and invented the Toyota Production System. Womack and Dan Jones, are founders of the Lean Enterprise Institute and the Lean Enterprise Academy (UK), describe the characteristics of a lean organization and supply chain in Lean Thinking, respectively [2]. Lean applied in many fields at industry and services as software application at IT fields, and Agent Automations. Finally, Lean focuses on waste elimination and Six Sigma focuses on Improve quality, consequently, Lean tools are attached to Six Sigma tools and became "Lean Six Sigma" to obtain high quality product by less manufacturing steps and less waste, or to achieve Effectiveness and Efficiency[5] .

1-2 Lean Definition:

1- The core idea is to maximize **customer value** while minimizing waste. Simply, lean means creating more value for customers with fewer resources [2]

1-3 Lean Goals:

The ultimate goal of lean is to provide perfect value to customer by eliminating waste. Waste reduction is an effective way to reduce Cycle time and total costs and to increase profitability.

1-4 Types of Waste:

There are three types of waste in japaess words: *muda*, *muri*, and *mura* . *Muda* means ("non-value-adding work"), *Muri* means ("overburden"), and *Mura* refers to ("unevenness"), in order to identify problems systematically and use the effective tools to achieve ideal target. Toyota merely picked up these three words beginning with the prefix *mu-*, which in Japan are widely recognized as a reference to a product improvement program [6]. The following "seven wastes" identify resources, which are commonly wasted. Taiichi Ohno, Toyota's Chief Engineer as part of the Toyota Production System (TPS), identified them as Transportation, Inventory, Motion, Waiting, Over-processing, Over-production, and Defects. "TIMWOOD" or "DOT WIMP" are the acronym terms of these 7 wastes [6]. There has now been identified an 8th Waste, Human talent – the waste of people's talent – training, enthusiasms and brain power.[3]

1-5 Lean Tools: -

By identifying waste and non value added activities in our processes we can then start to use the lean tools to eliminate them. Typical Lean tools include – 5S, visual management, TPM, SMED, Pokie Yokie, Standardised work, pull systems, takt time, single piece flow, Kanban, cellular manufacturing, design for manufacture, kaizen etc. Lean thinking and the tools associated with it have been used for decades all over the world by every type of business. There is a standard approach to implementation of lean thinking as it is shown by the following steps: [3]

Step 1: Specify Value: Define value from the perspective of the final customer. What does your customer actually need , what will they pay for and when do they want it.

Step 2: Map: Identify the value stream, all the actions required to bring a specific product through the physical flow of the company. This includes all the information flow and . Identify and categorize waste in the Current State, and eliminate it!

Step 3: Flow: Make the remaining steps in the value stream flow. Eliminate functional barriers and develop a product-focussed organization that improves lead-time.

Step 4: Pull: Let the customer pull products as needed, eliminating the need for a sales forecast.

Step 5: Perfection: There is no end to the process of reducing effort, time, space, cost, and mistakes. Return to these steps again to obtain customer needs.

2-Introduction:

In Egyptian industry, there are plenty of talks about stock prices, profit and loss statement, regulation, unfair trade practiced by other countries and so on. It seems that the manufactures have forgotten the most important concepts in the production process. The problem of plant layout is a special interest for the study of material flow, handling and personal patrols. In Egyptian garment mills the management dose not pay attention to importance of planning of layout and its effect on productivity.

Solinger[7] defines plant layout as “ it’s the physical arrangement of the production administration, utility, storage, transportation equipment, raw material, labor and service facilities used in the factory. Good Plant layout permits the product to be produced with minimum unit cost in the shortest time span”.

2-1 How can we reduce the time value of working cycle :

Reducing the length of motion or pattern motion (stroke) is one way to reduce time of working cycle (time of non value added steps). This can be accomplished by one of the following ways: **i)** Layout of the work place with minimum travel of fabric from the origin point to the needle. **ii)**

Layout should permit the worker to manipulate and position the fabric during processing without stopping the machine.

3-Experimental Work:

From the last review, the effect of layout in working place is clear which affects greatly the production time and then total cost. Thus the aim of this research is to study the actual production lines of some common styles sewing hall. By analyzing these lines, we proposed modified lines which optimize the space required for the machine layout. The following problems faced us during this study of actual line as:

- 1-Intersection points and Back feed
- 2-Interactions between products
- 3-Faults arrangement of machinery, since they are not arranged according to the sequence of processes.
- 4-Bad transportation of material. In the proposed lines we tried to avoid the above problems

3-1 Case study (1): T-shirt:

Studying the actual line we found the following problems:

- 1-Interaction in the transportation of material between operations [1-2],[2-3] and [3-4]
- 2-Back feed of operation [3] to [4], where the modified line fig (2) shows how this line eliminated all the above faults. If we assumed that each sewing machine requires 1*2 meters of space i.e. 2 meters square as shown by figure (1). In addition to have data about light intensity in the sewing room is 251m/ft² i.e. 1.167 watt/mt².

Table 1. Comparison between the actual and the modified lines

Point of comparison	Actual line	Modified line
Number of machines	18	13
Line width (meters)	4	4
Line length (meters)	12	7
Line area (meters Square)	48	28
Lighting power (watt/hr)	56.016	32.676

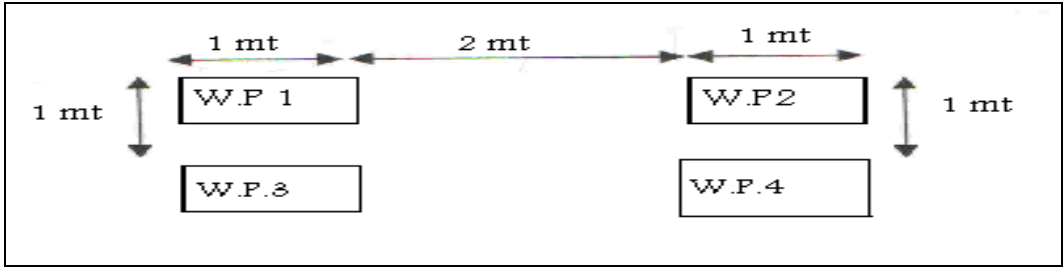


Fig 1. Work Place area

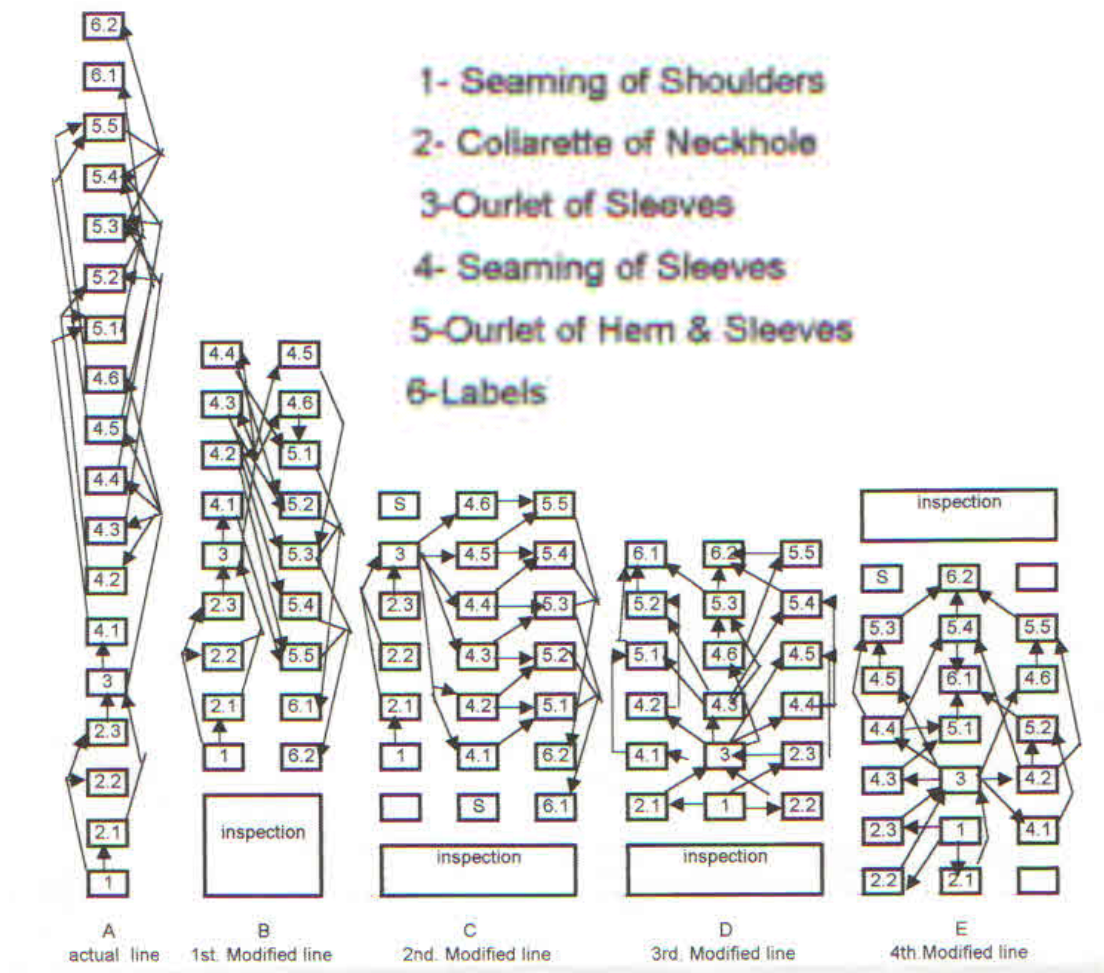


Fig 2. Actual and Modified T-shirt Line

4- Results and Discussion:

Table 2. Calculated area and consumed Power per each production line:-

Point of comparison	Actual Line	1 st Modified Line	2 nd Modified Line	3 rd Modified Line	4 th Modified Line
Number of machines	18	18	21	18	21
Line Width (meters)	2	4	6	6	6
Line length (meters)	36	18	14	12	14
Line area (meters square)	72	72	84	72	84
Material Transportation	17.5	14.27	11.48	8.371	9.341

Table (2) represents the number of machines and consumed area of production for these machines and the output material transportation. . Figure (3) shows that the third modified line the best one that achieves the least material transportation. Figure (4) shows that the modified lines reduce the area required to establish the machines by about 30% to 40% (except for the sport shirt, as the number of machines was increased). It means minimizing the cost of rent for the production space or the depreciation cost of the building, which in turn will reduce the overhead cost which added to product price without adding any value to it. The reduction in the production area will sequentially decrease the power consumption required to lighting with the same percentage. Besides, the cost of establishing the essential industrial services such as steam, compressed air, gases, power, fire protection...etc

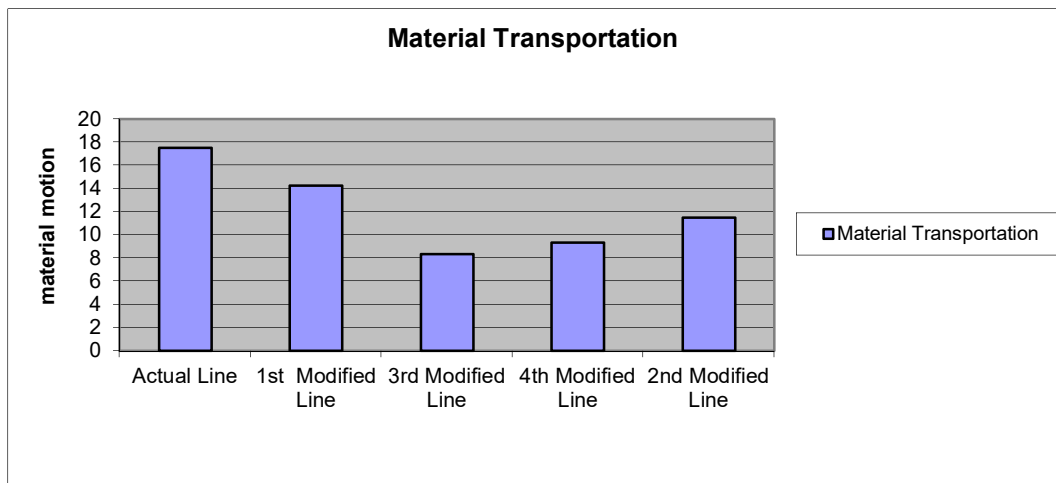


Fig 3. Comparison between actual and modified lines versus material transportation

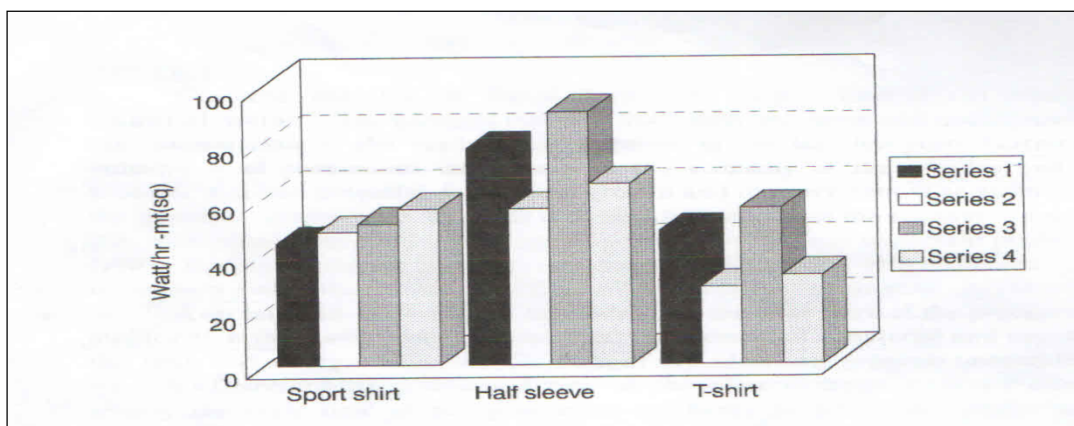


Fig 4. Comparison between the actual and modified lines

Where: Series 1: Actual line area, Series 2: Modified line area, Series 3: Actual lighting power and Series 4: Modified lighting power

5-Conclusion:-

The problem of machinery is of special interest for study of material handling, time, material flow and personal patrols. This paper proposed modified production lines for some knitted fabric styles to optimize the area consumption by applying Lean (5S tools). The proposed lines reduced the area of the studied line by almost (30% - 40%) which reduced the consumed lighting power. Therefore, cost of the essential industrial services was decreased. Consequently, overhead cost decreased which is added to the product price without adding any value to the product (non value adding process and cost) Finally, this analysis/ system is considered as a helpful way at garment industry to get customer satisfaction of final product price that enables our industry to keep its place in the competitive market

6-References:-

- 1- <http://en.wikipedia.org/wiki/IEAN> manufacturing
- 2- <http://www.lean.org/What'sLean/>
- 3- <http://www.articlesbase.com/leadership-articles/what-is-lean-six-sigma>
- 4 - Michael L. George, "Lean Six Sigma", McGraw-Hill. 2002
- 5- <http://www.energysixsigma.com/effective-vs-efficient-when-it-comes-to> define Quality, 2010
- 6-- <http://en.wikipedia.org/wiki/IEAN> manufacturing, Muda (Japanese term)
- 7-D.Sigmon, P.Grady and S.Winchester " Computer intregated manufacturing and Total quality management@, Journal of textile institute, volum 27,No.4,1998

ПРИМЕНЕНИЕ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

О.Г. Циркина¹, М.Б. Ермолаев², А.Л. Никифоров²

¹Ивановская государственная текстильная академия,

²Ивановский государственный химико-технологический университет

На основании созданной базы данных, связывающих величину $\text{tg}\delta$ с составом технологических растворов, температурой обработки и исходной влажностью материалов, нами проведён множественный корреляционный анализ влияния указанных показателей на диэлектрические характеристики тканей. В настоящей работе изменения показателя $\text{tg}\delta$ рассмотрены с учётом взаимосвязи данной величины с большим количеством внешних факторов. При этом выдвинута гипотеза о существовании неких типологических групп условий протекания опыта, в рамках которых имеют место свои частные закономерности воздействия на показатель $\text{tg}\delta$. Выделение таких групп осуществляли на основе кластерного анализа характеристик диэлектрических свойств текстильных материалов.

Кластерный анализ представляет собой математическую процедуру многомерного анализа, которая позволяет на основе множества показателей, характеризующих ряд объектов сгруппировать их в классы (кластеры) таким образом, чтобы объекты, входящие в один класс, были более однородными и сходными по сравнению с объектами, входящими в другие классы. Сложность задач кластерного анализа состоит в том, что изучаемые объекты являются многомерными, то есть описываются не одним, а несколькими параметрами. В процессе исследования нами проведено более 500 опытов, по каждому из которых рассчитаны величины $\text{tg}\delta$ в зависимости от состава и концентрации компонентов технологических растворов. Условия проведения эксперимента характеризуются значениями 11 показателей: переменными x_1, x_2, \dots, x_{11} и результатом каждого опыта - значением $\text{tg}\delta$ (переменной y).

Поставленная задача включает в себя выявление факторов, в наибольшей степени влияющих на результирующий показатель, а также определение вида зависимости, позволяющей предсказывать значения y ($\text{tg}\delta$) по известным значениям факторов x_1, x_2, \dots, x_{11} , где $x_1 - x_{11}$ – объёмные характеристики целлюлозосодержащих тканей, условия их обработки в поле ТВЧ и составы технологических растворов с различной концентрацией компонентов.

На предварительном этапе была произведена нормировка исходного массива данных. В результате нормировки исходные данные приводятся к сопоставимому виду. Данная операция является необходимым этапом, так как несовместимость единиц измерений переменных может отразиться на результатах кластерного анализа. Кластерный анализ произведён с помощью программы STATISTICA 9.0 итеративным методом группировки - методом k - средних. Нами рассмотрены полученные совокупности при изменении числа кластеров от 2 до 15. Согласно известной методике [1] выбрали оптимальное число кластеров, равное 4. Результатом работы явилось разбиение исходного массива данных, на отдельные классы, схожие между собой по ряду признаков и степени их влияния на величину $\text{tg}\delta$: в кластер №1 вошло 258 наблюдений; в кластер №2 – 98; в кластер №3 – 94; в кластер №4 - 56. Следующим этапом работы явилось построение модели множественной регрессии внутри каждого кластера. Наиболее простыми моделями множественной регрессии являются линейные модели. Однако в нашем случае ограничиться только

линейными моделями не представляется возможным. Некоторые зависимости $\text{tg}\delta$ носят экстремальный характер: зависимости от концентраций щелочного агента, нейтрального электролита и мочевины в технологических растворах. В данных условиях показать взаимосвязь между результирующей и объясняющими переменными можно с помощью нелинейных регрессионных моделей. В качестве возможных вариаций нелинейности рассматривали операцию логарифмирования, примененную как к результирующей, так и к некоторым объясняющим переменным, и возведение в квадрат некоторых переменных. Качество полученных уравнений оценивали на основе ряда показателей: коэффициента детерминации, F -критерия Фишера и t -статистики.

Таким образом, решена задача многомерной классификации данных и в ней выявлена соответствующая структура. Для каждого кластера создана математическая модель, позволяющая выявить факторы, оказывающие наибольшее влияние на диэлектрические характеристики материала и определить степень выраженности этого влияния. Показано, что все рассмотренные факторы, обозначенные как переменные x , в той или иной степени влияют на величину $\text{tg}\delta$, а, следовательно, и на эффективность нагрева материала в поле ТВЧ.

Литература:

1. Дрейпер Н. Прикладной регрессионный анализ: в 2-х книгах/ Н. Дрейпер, Г. Смит. - М.: Финансы и статистика, 2008.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЗАМАСЛИВАЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ПАРА-АРАМИДНЫМИ НИТЯМИ

М.В.Шаблыгин*, М.В.Петрова*, М.П.Михайлова**

* МГТУ им. А.Н.Косыгина, ** ОАО «ЦНИТИ»

Использование замасливателей в производстве арамидных нитей для текстильной переработки является необходимым технологическим процессом. В результате нанесения замасливателя представляется возможным формирование паковки, снижение удельного электрического сопротивления, а также предохранение нити от разрушений при дальнейшей переработке. Выбор замасливателя определяется следующими условиями:

- снижением диэлектрического сопротивления;
- защитой нити от механических повреждений при дальнейшей переработке;
- уменьшением трения между нитями и деталями машин;
- снижением класса опасности и воздействие на человека.

Настоящая работа посвящена попытке определить наличие возможных структурно-химических перестроек под действием ряда замасливателей различной природы на пара-aramидные нити. Были исследованы следующие препараты [1].

Замасливатель А-1 представляет собой композицию на основе минерального (технического) и растительного масел с добавками антистатика и эфиров жирных кислот и предназначен для использования в качестве замасливателя при получении ацетатных волокон.

Относится к 4 классу опасности. Наблюдается наличие резкого неприятного запаха в зоне работы с раздражающим действием на органы дыхания и глаза.

Водорастворимый замасливатель представляет собой композицию алкоксилированных жирных спиртов и органических сложных эфиров фосфорной кислоты в водной среде и используется при сухом и мокром прядении шерсти, смесей шерсть/синтетика и 100% синтетических волокон.

Замасливатель относится к 4 классу опасности – «вещества малоопасные». Замасливатель обладает умеренными аллергенными свойствами и умеренным раздражающим действием.

Замасливатель на минеральных маслах представляет из себя маслянистую жидкость от светлого до желтого цвета. Допускается наличие легкой мути и небольшого осадка. Замасливатель относится к 3 классу опасности, вещество умеренно опасное.

Замасливатель Н-02 представляет собой композицию на основе минерального масла (технического), алкилфосфатов и неионогенного эмульгатора (сложный эфир малеиновой кислоты и глицерина) и используется в качестве финишного замасливателя для обработки синтетических волокон на перемоточных машинах.

Замасливатель относится к 4 классу опасности – «вещества малоопасные», оказывает слабое раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и слабое кожно-раздражающее действие. Наблюдается наличие резкого неприятного запаха в зоне работы.

Авиваж НТП представляет собой композицию на основе эфиров натуральных жирных кислот, эмульгаторов, используется в качестве авиважного и антистатического средства для производства и переработки полипропиленовых волокон.

По показателю токсичности относится к умеренно опасным веществам. Наблюдается наличие умеренного неприятного запаха в зоне работы.

Аравив ОГ представляет собой композицию на основе синтетических масел (эфиров натуральных жирных кислот) и эмульгатора.

Относится к 3 классу опасности – умеренноопасное вещество. Наблюдается наличие резкого неприятного запаха в зоне работы.

Для арамидных нитей СВМ, Русар [2] наибольшее распространение получил замасливатель А-1 (ОАО «Ивхимпром»).

Применение ИК-спектрального анализа позволяет определять возможные структурно-химические перестройки под действием активных добавок на полимерные арамидные нити.

Известно [1], что в алифатических и ароматических полиамидах существование амидных группировок определяет образование специфического межмолекулярного взаимодействия посредством водородной (Н -связи) Присутствие влаги в волокнах и нитях из арамидных системах сказывается на энтальпию образования Н-связей в сторону их ослабления.

Было проведено сопоставление данных ИК-спектров поглощения арамидных нитей с соответствующими замасливателями. Далее было рассчитано относительные значения энергии Н-связей по формуле [2]

$$\Delta H = k[D_{\sigma} \cdot (\sigma_T - 3600)],$$

где D_{σ} – нормированное значение оптической плотности на частоте σ ;

σ_m – данная частота;

k – коэффициент, отвечающий абсолютному значению энергии водородной связи для ее количественных оценок.

Отметим, что с увеличением низкочастотных сдвигов валентных N-H колебаний увеличивается энергия водородного связывания.

Представленные ниже кривые относительных значений энтальпии Н-связи показывают влияние замасливателей на величину общей энергии водородного связывания между бензамидными и бензимидазольными фрагментами арамидной системы.

На рис. 1 изображен график относительного значения энтальпии Н- связей для нити, содержащей замасливатель А-1. Видно, что присутствие на нити препарата значительно снижает энергию межполимерного взаимодействия.

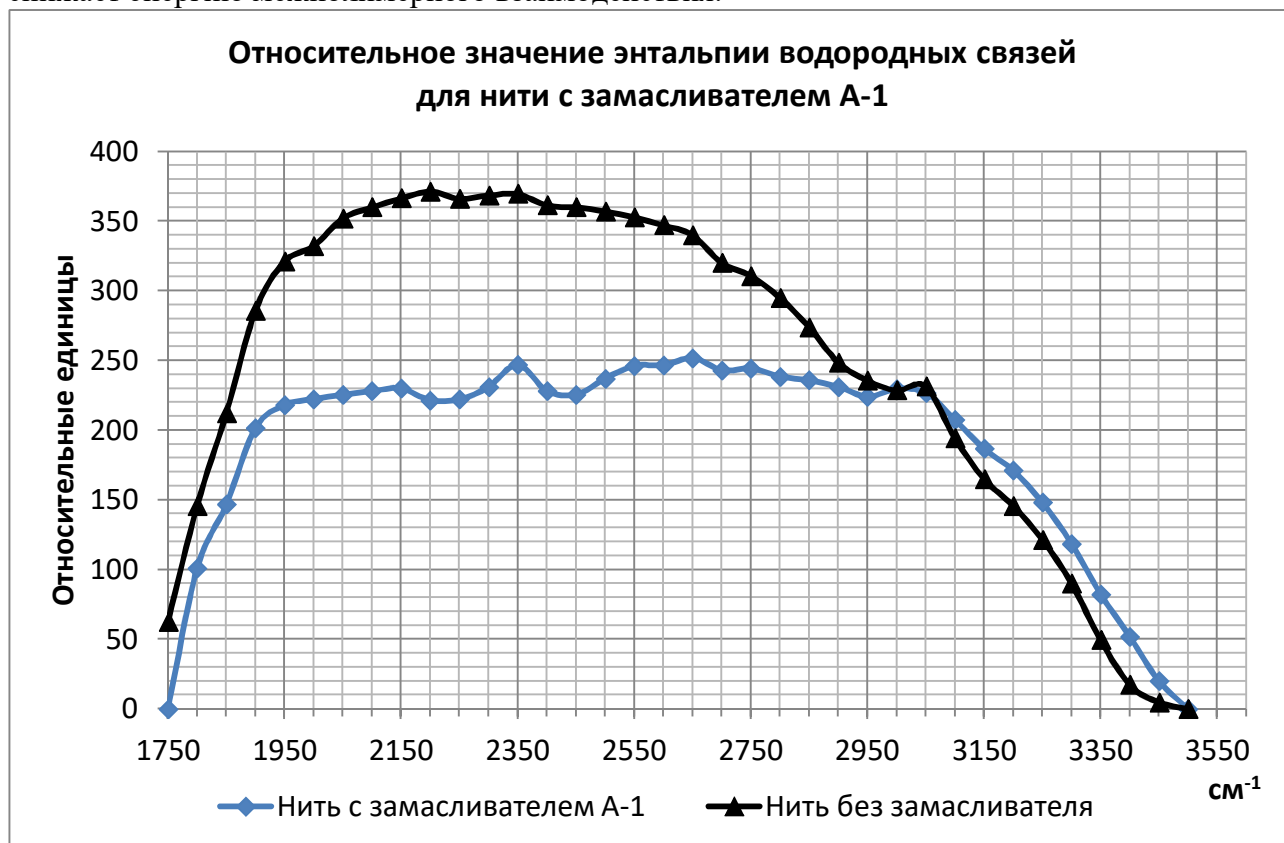


Рис. 1

Подобная картина имеет место для водорастворимого замасливателя и авиважа НТП (рис. 2, 3)

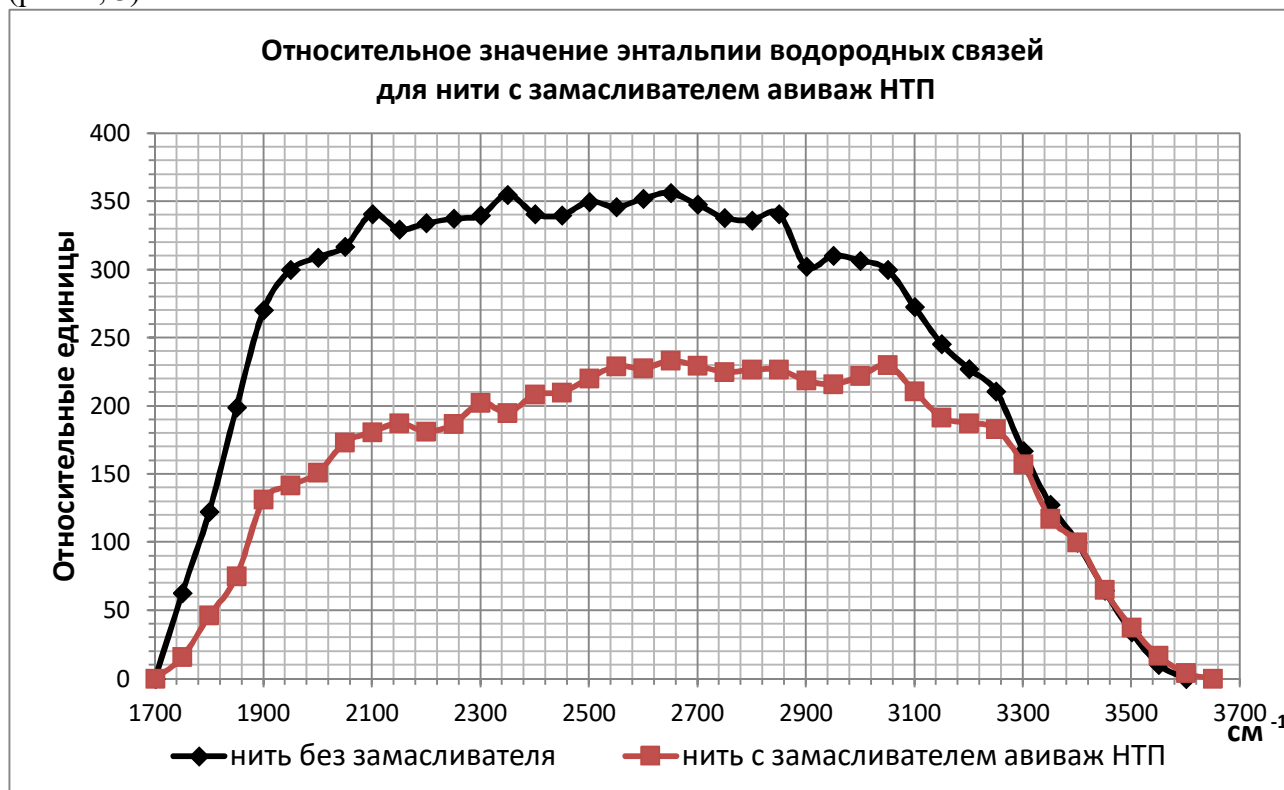


Рис. 2

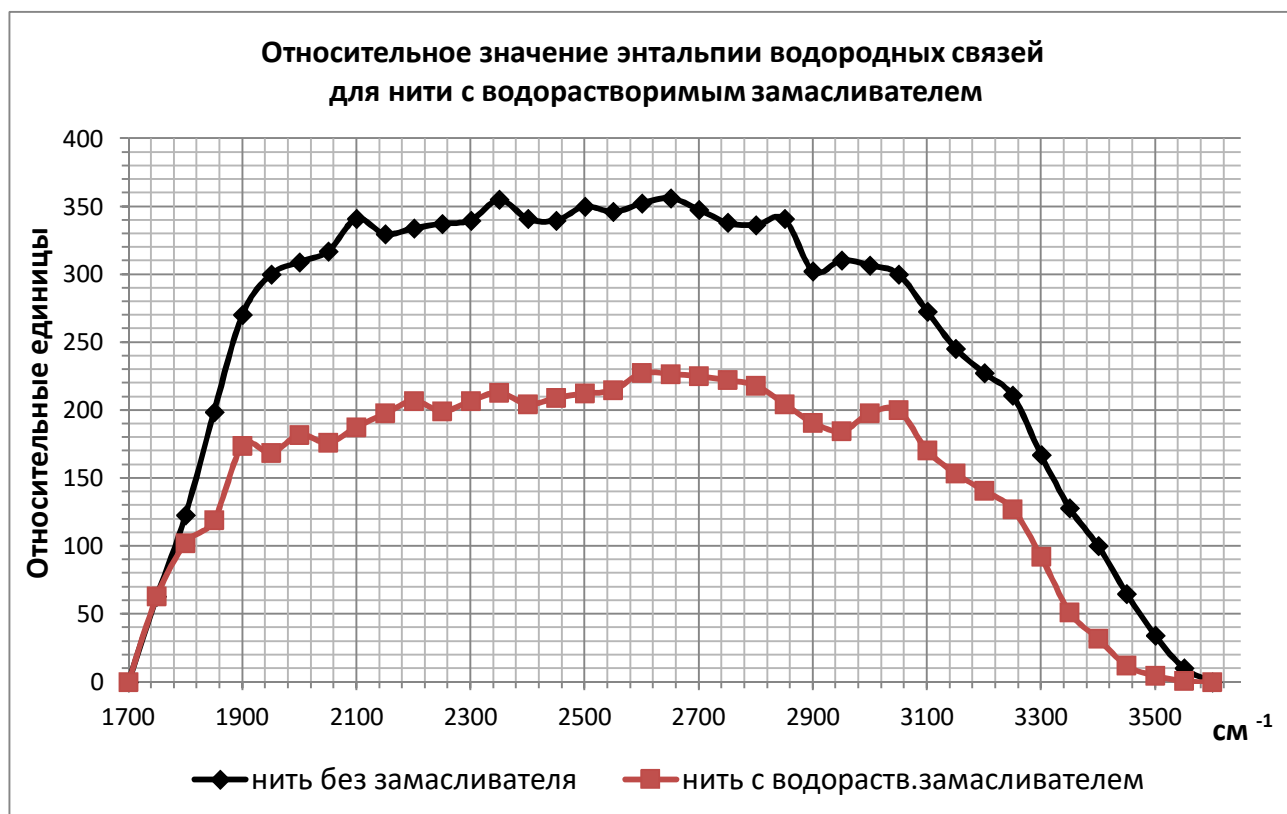


Рис. 3

На рис. 4 представлены данные для смазочного материала Аравив ОГ. Отчетливо видно, что и для этого случая происходит снижение энергии межмолекулярного взаимодействия по водородной связи.

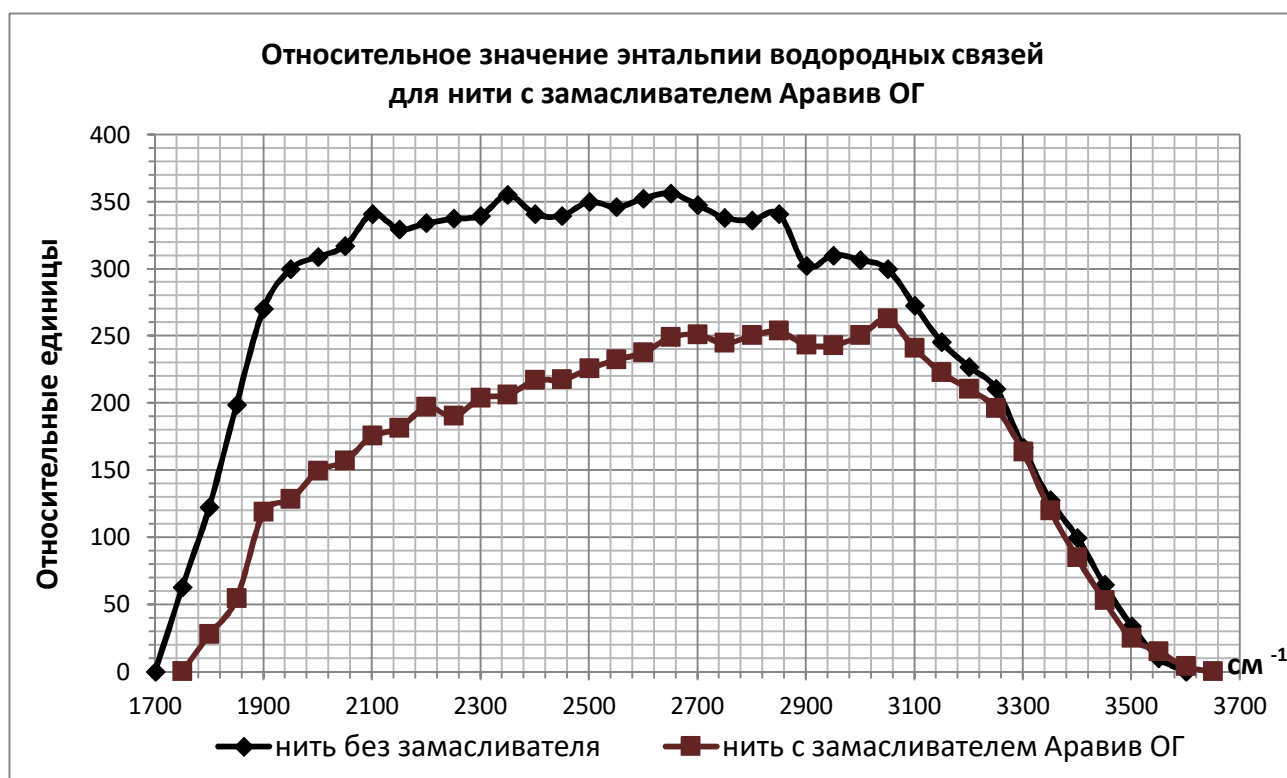


Рис. 4

На рис. 5 приведены относительные значения энтальпии водородных связей для нити с замасливателем на минеральном масле. При использовании этого препарата было выявлено повышение энергии водородной связи.

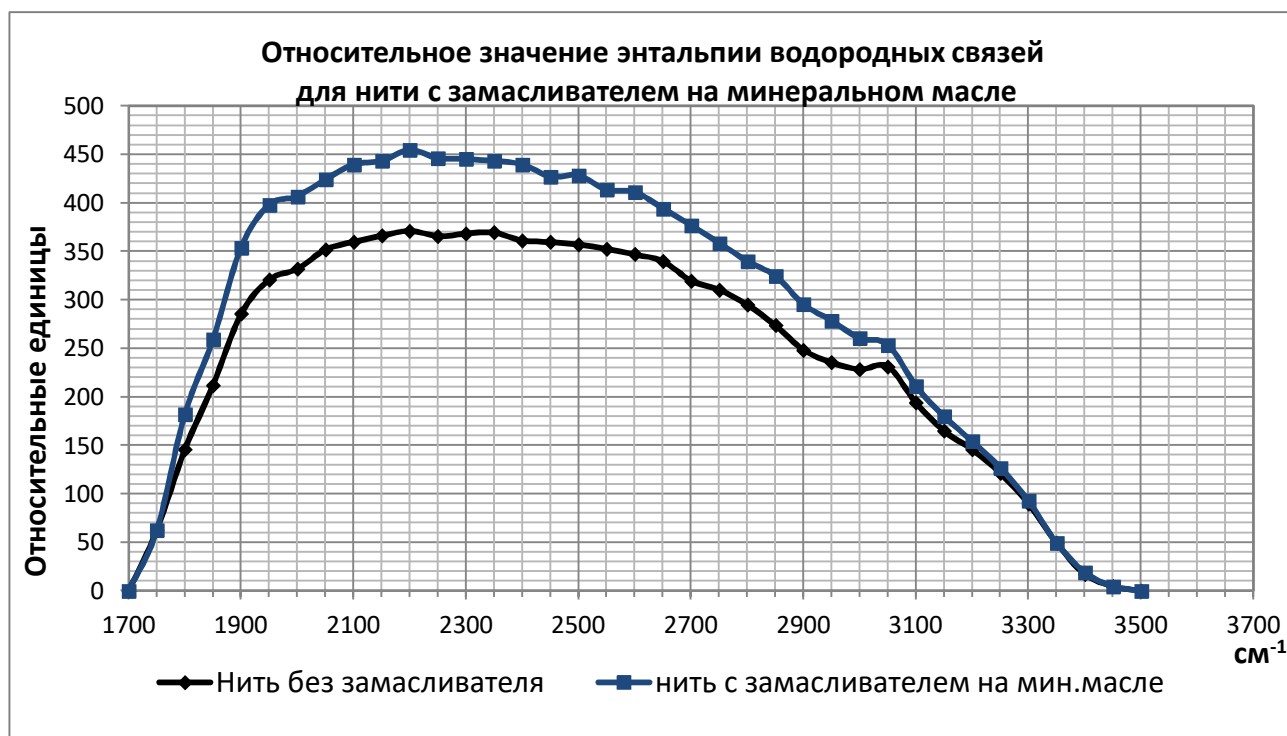


Рис. 5

Особый интерес представляет влияние замасливателя марки Н-О2 (рис. 6).

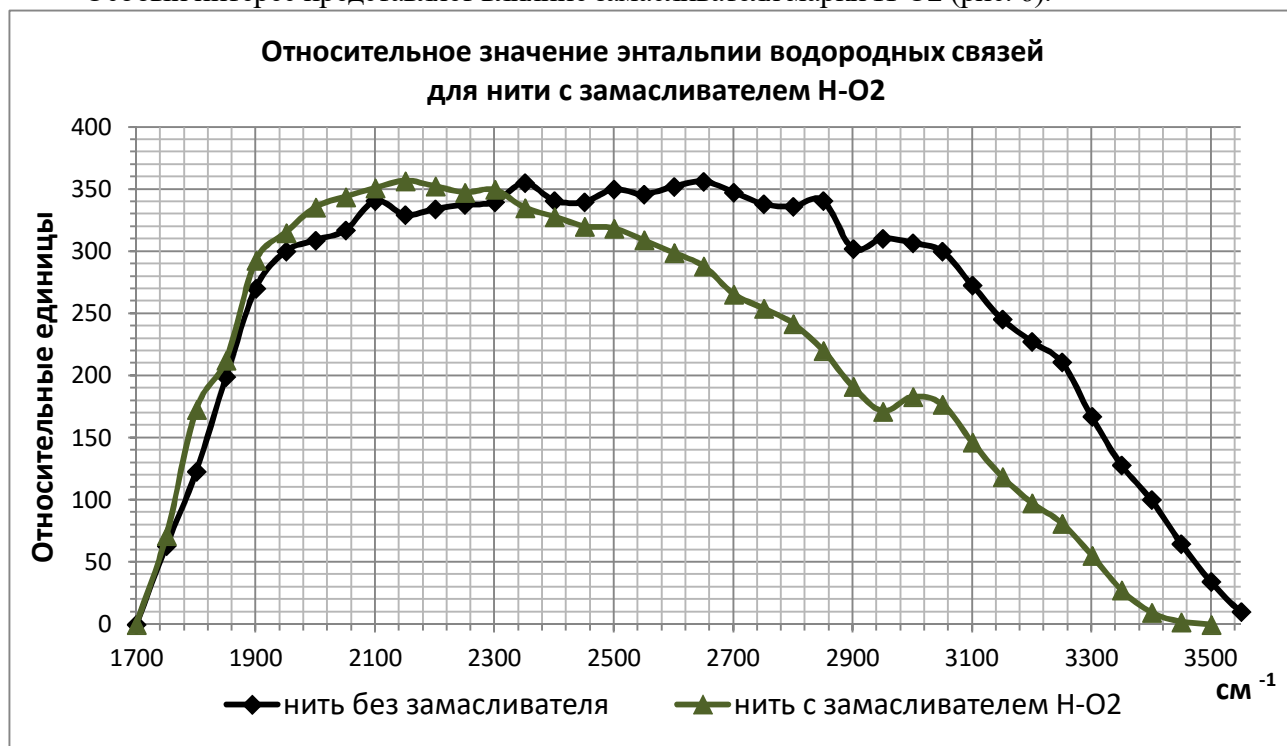


Рис. 6

Этот вид замасливателей использовался в производстве, однако основными его недостатками являются отчетливо выраженное влияние на здоровье человека (раздражение слизистой оболочки глаз и кожи), маленький срок хранения (6 месяцев) и подверженность воздействию микроорганизмов.

На рис. 7 представлены графики всех образцов с примерно одинаковым процентом нанесенного препарата. Видно, что независимо от природы замасливателя при одинаковом его нанесении снижение энергии водородной связи происходит примерно на одном уровне. Исключение составляет замасливатель на минеральном масле, который является единственным препаратом, при использовании которого происходит даже увеличение энтальпии водородного связывания.

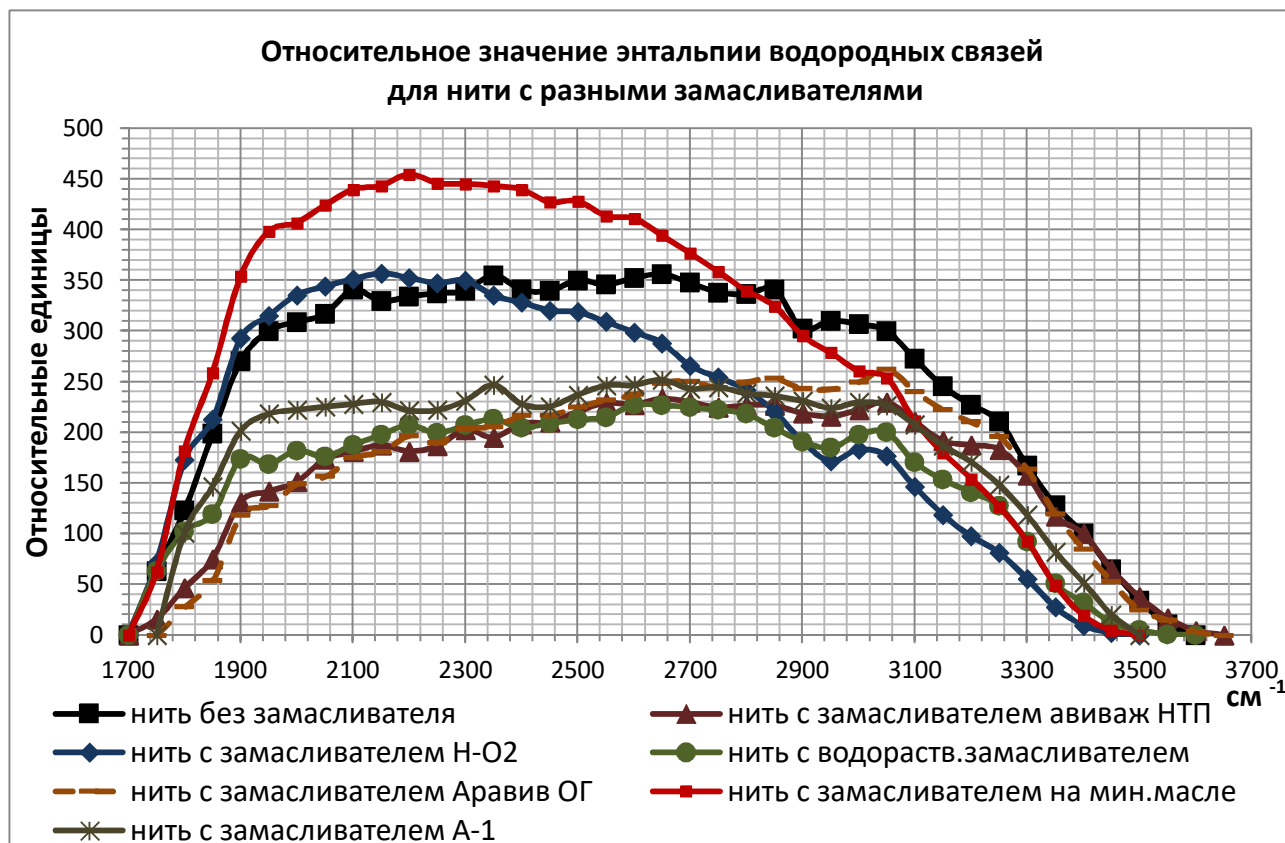
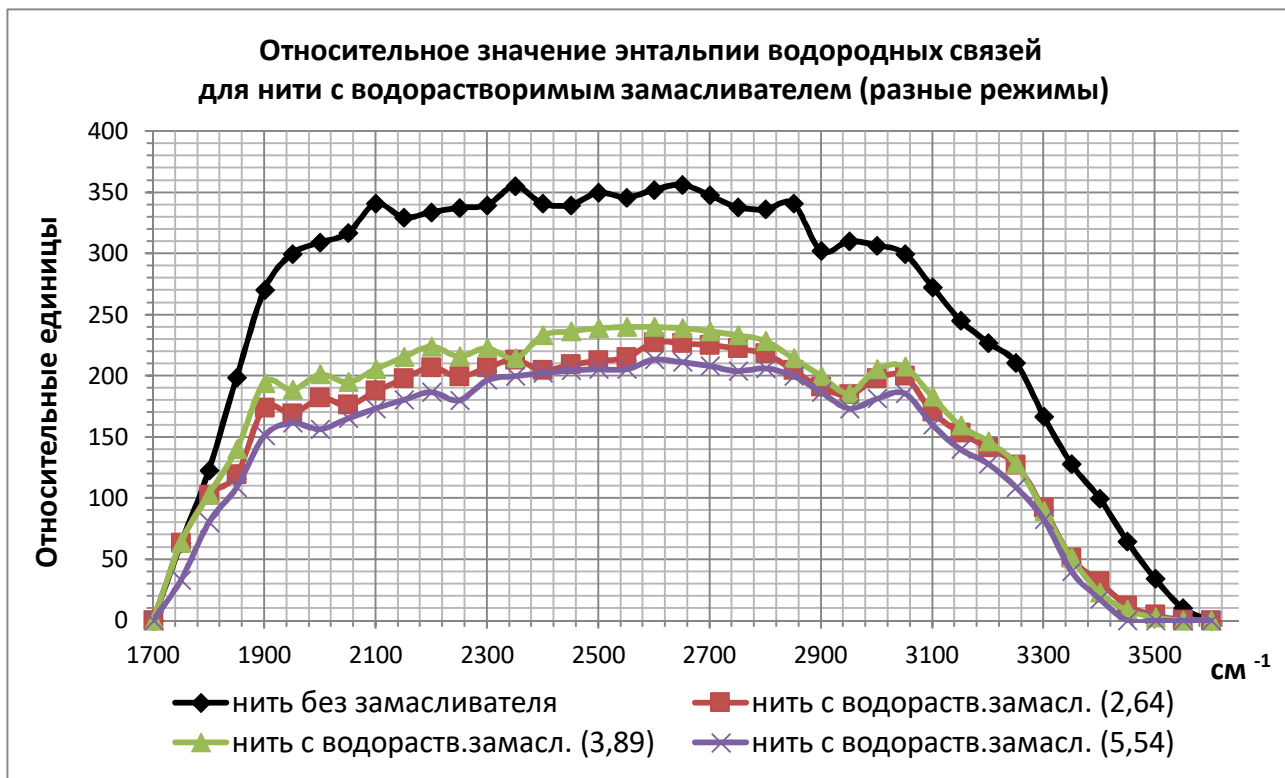
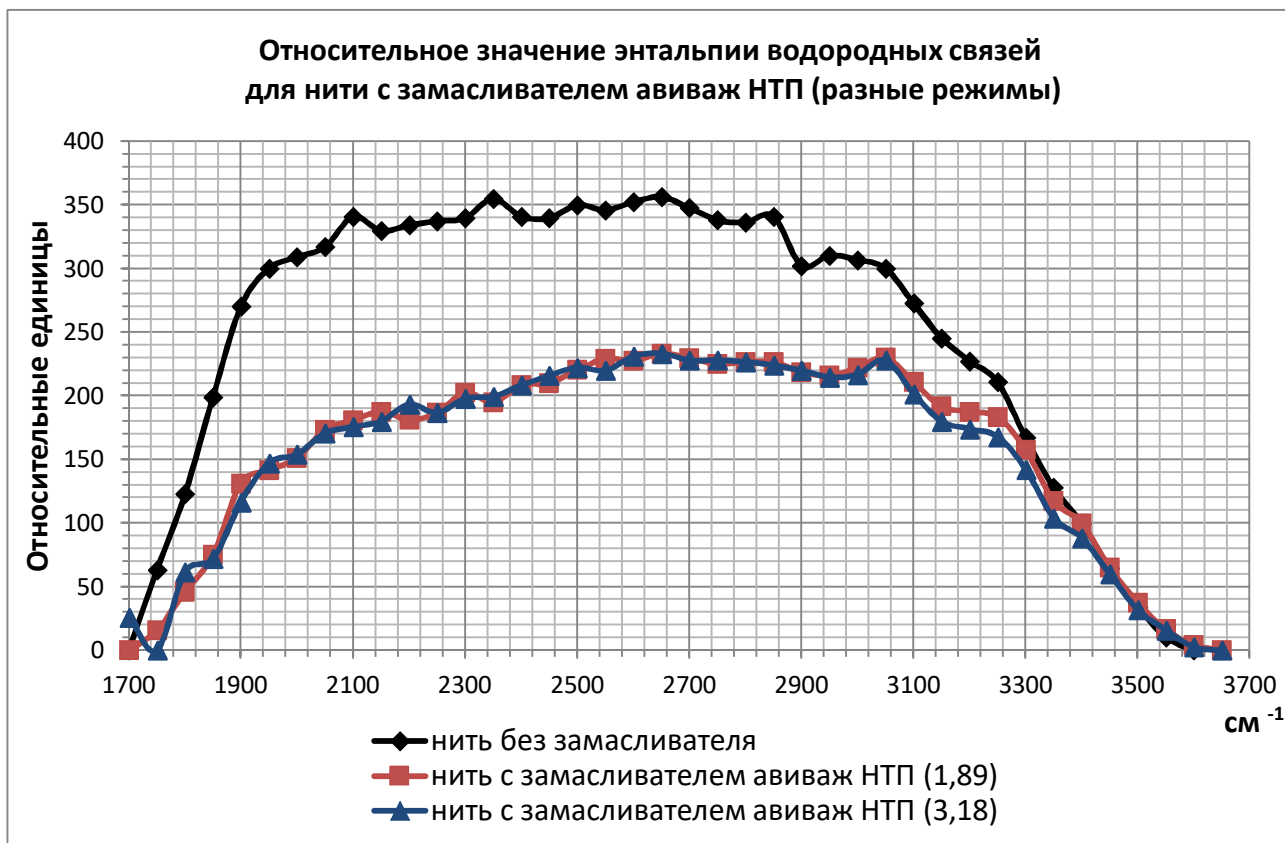


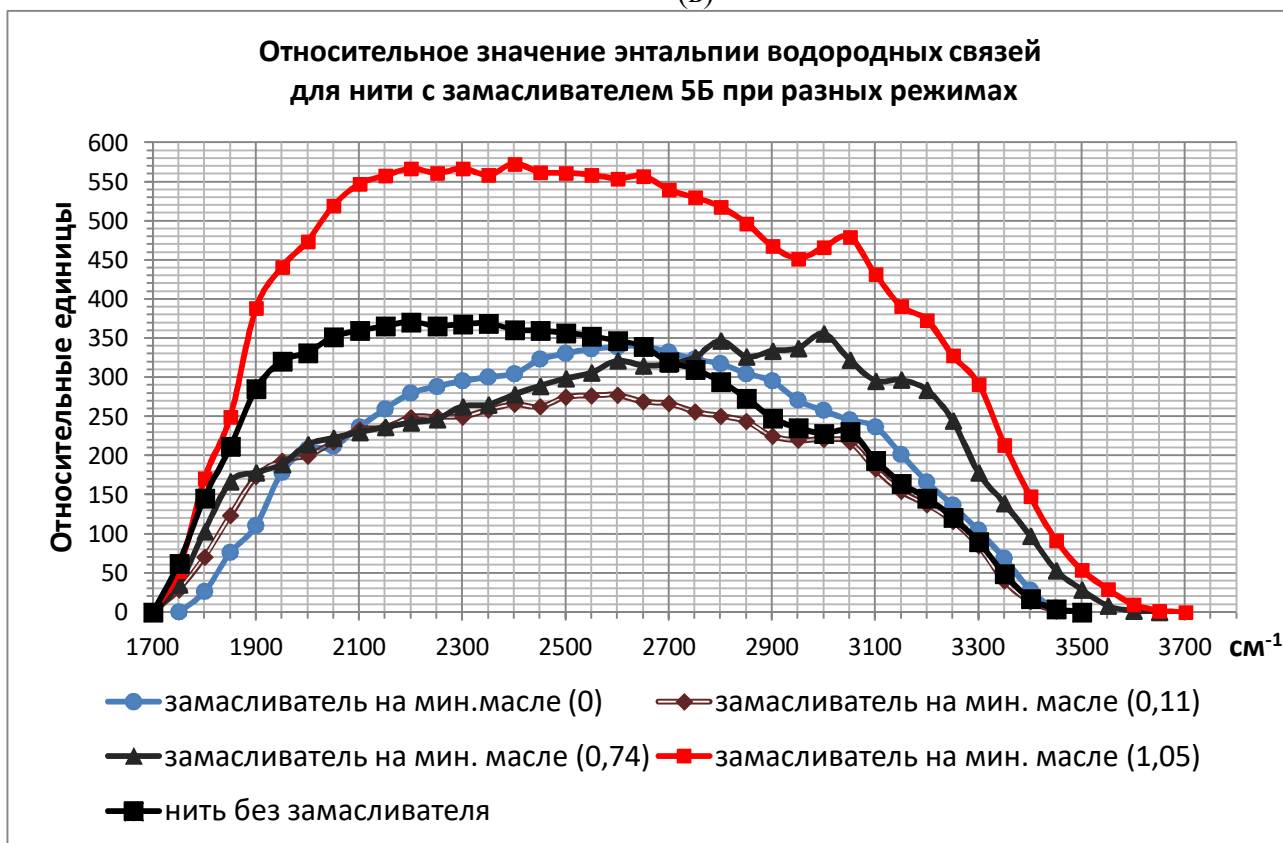
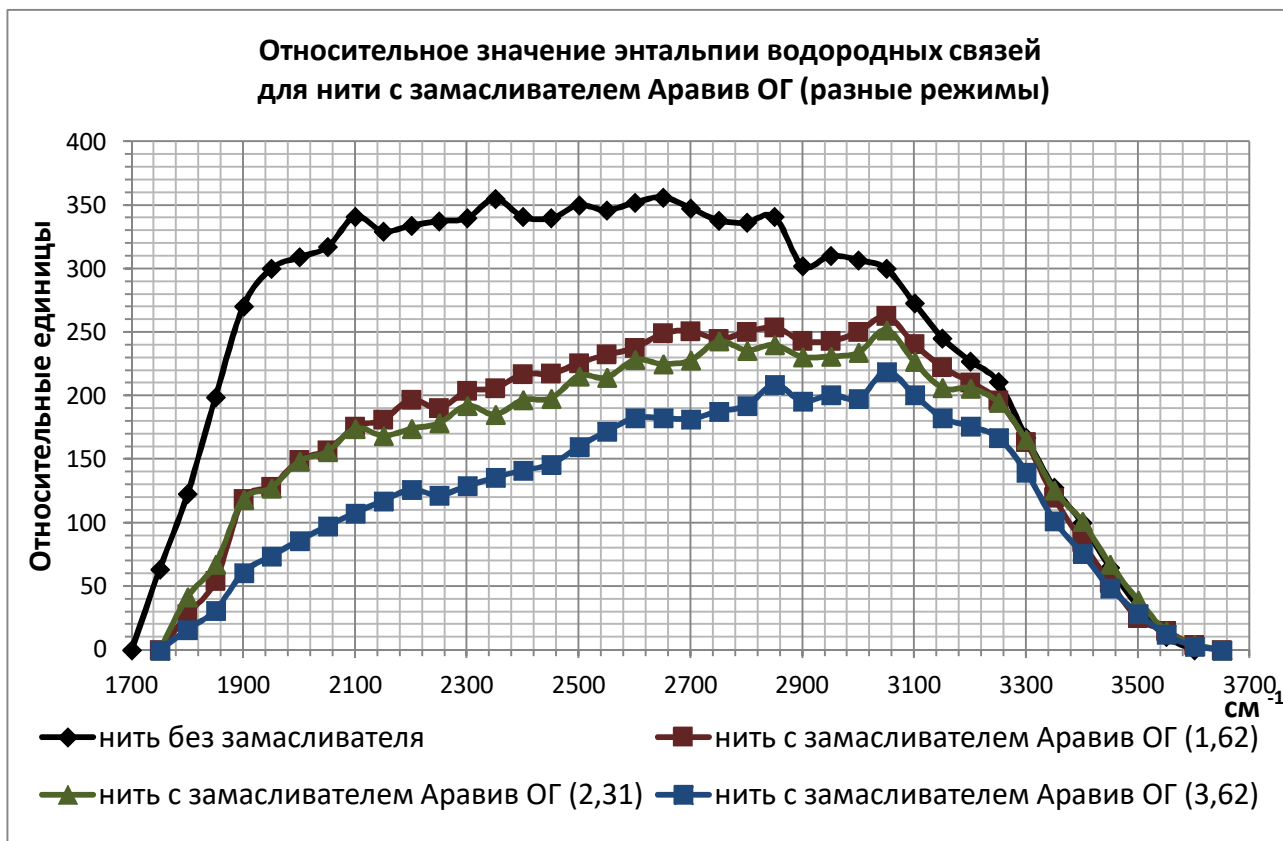
Рис. 7

Кроме различных замасливателей было проведено исследование влияния количества нанесенного препарата на энергию водородной связи. На рисунке 8 представлены графики, соответствующие разным режимам нанесения замасливателей (процент нанесения указан в скобках).

Было обнаружено, что разное количество нанесенного препарата почти не влияет на величину изменения энергии водородной связи для препаратов на синтетическом масле (аравив ОГ, авиваж НТП, водорастворимый). С другой стороны, для замасливателя на минеральном масле повышение процента содержания его на нити существенно увеличило энергию водородной связи.

Рассмотрение спектральных изменений в арамидных нитях и пленках в других интервалах спектров показало, что под влиянием активных сред в виде замасливателей происходят заметные структурные перестройки, которые могут также влиять на физико-механические свойства арамидных систем. В частности, можно отметить, что замасливатели оказывают влияние не только на поверхность нити, но и на внутреннее строение волокна.





(Г)
Рис. 8

Выводы по работе:

1. ИК-спектральным анализом нитей и пленок отечественных арамидных систем показаны структурные перестройки в цепях макромолекул, которые различны для разных видов замасливателей.

2. Применяемый в настоящее время для арамидных систем на производстве замасливатель А-1 существенно снижает энергию водородной связи и влияет на структурные перестройки в полимерной цепи. Кроме этого, отмечено его токсикологическое действие как в опытных исследованиях, так и в условиях производства.

3. Замасливатели на минеральных маслах оказывают возрастающее воздействие на энергию водородной связи.

Литература

1. Оценка специальных свойств отечественных замасливателей применительно к нитям на основе полиамидбензимидазола // Сборник трудов 25 международного научно-практического семинара. Иваново, 2011
2. Номенклатура и свойства арамидных нитей, производимых ОАО "Каменскволокно" //Химические в-на.- 2010- №3.- С.16-24.

**ФИЗИКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ:
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА,
НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ
(SMARTEX-2012)**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XV МЕЖДУНАРОДНОГО НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКОГО
СЕМИНАРА**

Ответственный за выпуск	Сенченков Е.В.
Компьютерная верстка	Сенченкова Е.В.
Художественное оформление обложки	Изгородиной М.А.

Статьи печатаются в редакции авторов

Подписано в печать 04.05.2012.
Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 16,74 Уч.-изд. л. 9,0.
Тираж 100 экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Ивановской государственной текстильной академии
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 21

Отпечатано в ОАО «Информатика»
153032, г.Иваново, ул.Ташкентская, 90