

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Департамент образования Ивановской области
Совет ректоров вузов Ивановской области**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования**

**ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕКСТИЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ИВГПУ**

ИНСТИТУТ ХИМИИ РАСТВОРОВ РАН

КОНЦЕРН «НАНОИНДУСТРИЯ»

**XVI международный научно-практический
семинар**

**«ФИЗИКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ: СТРУКТУРА,
СВОЙСТВА, НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ»**

(SMARTEX-2013)

СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

27 – 28 мая 2013 года

Иваново 2013

Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SmartTex-2013) [Текст]: сборник материалов XVI международного научно-практического семинара (27-28 мая 2013 года). – Иваново: Текстильный институт ИВГПУ, 2013. – 104 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 (Текстильный институт ИВГПУ), д-р техн. наук, проф. Н.П. Пророкова (Институт химии растворов РАН), д-р хим. наук, проф. Н.В. Усольцева (Ивановский государственный университет), канд. физ.-мат. наук, проф. В.Н. Виноградова (Текстильный институт ИВГПУ), д-р техн. наук, проф. А.К. Изгородин (Текстильный институт ИВГПУ).

Научный комитет

Проф. Чистобородов Г.И. – председатель, директор Текстильного института ИВГПУ, Россия.
Prof.Dr Ibrahim Amar – Vice President of Kafrelshaikh University, Egypt.

Проф. Изгородин А.К. – зам. председателя (Текстильный институт ИВГПУ), Россия.
Prof.Dr ElSayed ElNashar – Kafrelshaikh University, Egypt.

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

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

Проф. Захаров А.Г. – директор Института химии растворов РАН, Россия.

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

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

Проф. Нечкар Богуслав – Либерецкий технический университет, г. Либерец, Чехия.

Проф. Перепелкин К.Е. – Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Россия.

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

Проф. Пророкова Н.П. – Институт химии растворов РАН, Россия.

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

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

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

ПЕРЕЧЕНЬ ДОКЛАДОВ И РЕЦЕНЗЕНТЫ

№ п/п	Название доклада и авторы	Рецензент	Стр.
1	ТЕКСТИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ Изгородин А.К., Чистобородов Г.И., Петелин А.В., Трусов Д.Ю., Смирнов Р.Е., Маврин Р.В.	Шаблыгин М.В.	6
2	РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТНО-ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР В СВЧ- ДИАПАЗОНЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко	Изгородин А.К.	11
3	СОЗДАНИЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ КОМПОЗИ- ЦИОННЫХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, ИССЛЕДО- ВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ Е.С. Цобкалло, О.А.Москалюк, В.Е. Юдин, А.С. Степашкина	Пророкова Н.П.	27
4	МОДЕЛЬНЫЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПОЛИМЕРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ВОЛОКНАХ ТИПА АРМОС И.А. Абронин, А.В. Бандуркин, В.А. Ракитина, М.В. Шаблыгин	Виноградова В.Н.	32
5	ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММЫ ПО КВАНТОВЫМ СОСТОЯНИЯМ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА Е.А. Кухтина, В.Н. Виноградова, А.А. Виноградов, М.И. Годнева	Шаблыгин М.В.	34
6	ПРОБЛЕМЫ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ Н.П. Пророкова	Изгородин А.К.	40
7	ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ М.Н. Шипко, В.В. Коровушкин, Г.А. Шипко, А.В. Смагина	Коноплев Ю.В.	46
8	ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ НИТИ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО К РАСЧЕТУ КРИВОЙ ДЛЯ ИЗОМЕТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА О.В Рымкевич, Е.С. Цобкалло	Коноплев Ю.В.	51

9	ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ТЕКСТИЛЯ И ОДЕЖДЫ ИЗ ВОЛОКОН, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ П.И.Милюхин	Изгородин А.К.	58
10	ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРА С.Ю. Шибашова	Усольцева Н.В.	60
11	ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА А.В. Шибашов	Усольцева Н.В.	63
12	ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА ПЕРЕД КРАШЕНИЕМ С.В. Смирнова	Пророкова Н.П.	67
13	ВЫРАБОТКА БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ТКАНИ ИЗ КОМПЛЕКСНОЙ НИТИ С ОПЫТНЫМИ ЗАМАСЛИВАЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ М.П. Михайлова, Г.Б. Склярова, Л.В. Ткачева	Изгородин А.К.	69
14	АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ А.Е. Завадский	Коноплев Ю.В.	70
15	ПЕРСПЕКТИВЫ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ МАЛОМОДУЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАК СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ЛЬНОВОЛОКНА А.В Чешкова, В.А.Логинова	Кокшаров С.А.	75
16	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМО-СТАБИЛИЗАЦИИ ПАН-ВОЛОКОН Е.А.Тупицина, Д.И.Кривцов, И.М.Захарова	Алексеева О.В.	80
17	ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА К ГНИЕНИЮ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕРАСТВОРИМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, Э.Г. Шамсудинова	Алексеева О.В.	85
18	ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТКАНЕЙ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ И ПАРАМЕТРОВ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ХИМИКО-ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ О.Г. Циркина, А.Л. Никифоров	Изгородин А.К.	88

19	ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ Ю.Г. Сарибекова, О.Я. Семешко, С.А. Мясников	Изгородин А.К.	90
20	ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ А.К. Изгородин, Ю.В. Коноплев	Кокшаров С.А.	94
21	ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ЗАЩИТА УЧАСТНИКОВ ЛИКВИДАЦИИ ЛЕСНЫХ ПОЖАРОВ А.К. Изгородин, Р.Е. Смирнов	Кокшаров С.А.	100
22	РАЗРАБОТКА САМОКЛЕЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ШВЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ И ПОРОВАЯ СТРУКТУРА ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА А.К. Изгородин, Л.И. Бондаренко, Ю.В. Коноплев, Р.Е. Смирнов, Д.Ю. Трусов, Ф.Н. Ясинский	Пророкова Н.П.	101

ТЕКСТИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Изгородин А.К.¹., Чистобородов Г.И.¹.,
Петелин А.В.²., Трусов Д.Ю.³., Смирнов Р.Е.¹., Маврин Р.В.¹.

¹Ивановская государственная текстильная академия

²ООО Ткацкая фабрика

³ООО СОЛТЭК

Основой общероссийских и локальных программ развития текстильной отрасли России являются: Перечень поручений Председателя Правительства Российской Федерации В.В. Путина "По вопросам развития текстильной промышленности в Российской Федерации" № ВП- П9-6722 от 23.09.2011 года; Поручение Председателя Правительства Российской Федерации В.В. Путина о разработке ассортимента форменного обмундирования с повышенными функциональными и потребительскими свойствами от 23.11.2011г. № ВП- П11-8378; Постановление Правительства Российской Федерации от 30.03.2012г. № 269 о разработке новых инновационных материалов для функционирования силовых структур и защиты военнослужащих от воздействия огнебиофакторов, электромагнитных и магнитных полей; Поручения заместителя Правительства Российской Федерации И.И. Сечина от 18.04.2011г. № ИС-П9-190 и от 19.01.2012г. № ИС-П9-190 о внедрении в производство новых сырьевых ресурсов и технологий, в том числе о возрождении хлопководства на юге России; решения правительственной комиссии по высоким технологиям и инновациям в апреле и июле 2011 года, решение рабочей группы при Правительственной комиссии по высоким технологиям и инновациям о развитии частно- государственного партнерства в инновационной сфере, федеральные целевые программы Минобрнауки, стратегия развития легкой промышленности до 2020года Минпромторга России.

Как видно из представленных сведений, на уровне правительственных органов осознана необходимость развития текстильной отрасли и сырьевой базы для нее. Необходимо разумно воспользоваться принятыми решениями, разрабатывать и внедрять разработанные инновационные решения по созданию новых функциональных "умных" волокнистых материалов с использованием современных технологий, в том числе нанотехнологий.

Конкретные сведения о состоянии текстильной отрасли России и других стран в данной работе заимствованы из следующих источников: журналы: "Известия вузов Технология текстильной промышленности", "Композитный мир", ЛегПромБизнес "Директор", материалы международного научно- практического семинара по физике волокнистых материалов и наукоемким технологиям SMARTEX-2003-2012годы, материалы: Франкфуртской выставки "Текстиль", март 2012г., Ганноверской выставки, апрель 2012г.; Проект Стратегической программы исследований технологической платформы "Текстильная и легкая промышленность" , 2013г.

Положение дел в текстильной отрасли и легкой промышленности России в настоящее время нельзя считать удовлетворительным. Текстильная отрасль удовлетворяет потребности России в техническом текстиле, по данным разных источников, на 14-17%; импортная составляющая продукции текстильной и легкой промышленности превышает 65%, примерно 40% этой продукции не имеет конкурентоспособных аналогов в нашей стране. Например, в Германии 119 специализированных компаний производят оборудование для текстильной отрасли, работают 16 НИИ текстильного профиля. В России аналогичных машиностроительных предприятий 3 и 2 НИИ. По данным Всемирной торговой организации в последние 15 лет товарооборот текстильной и легкой промышленности возрос в 2÷2,5 раза, доля России в мировом товарообороте составляет около 2%, доля Китая- 30%, что составляет около 80 млрд. долларов в стоимостном выражении. Экспорт России составляет

около 5%, из них 40% - это экспорт в Республику Беларусь. При незначительных оставшихся производственных мощностях в текстильной отрасли их загрузка находится на низком уровне. Например, в производствах льняных и шерстяных тканей загруженность предприятий составляет только (20÷25)%, рентабельность текстильного и швейного производств не превышает 5%, а кожевенно-обувной отрасли составляет около 2%. Происходит существенное уменьшение хлопкопрядильного производства и возрастание доли импортной пряжи при производстве ткани. Одежду швейники изготавливают в основном из импортной ткани. Как видно из приведенных данных, Россия, которая была одним из крупных экспортеров, в настоящее время является самым крупным импортером продукции текстильной и легкой промышленности. Например, закрытие Ивановского камвольного комбината обусловило зависимость России от импорта по камвольным тканям, которая превысила в 2012 году 90%. Правительством было принято Постановление № 269 от 30.03.2012г. " Об установлении дополнительных требований к участникам размещения заказов на поставки вещевого имущества для нужд федеральных органов исполнительной власти". Форма для сотрудников этих органов должна быть изготовлена из отечественных камвольных тканей. В г. Брянске был сохранен камвольный комбинат, который сейчас выпускает более 65% российских шерстяных тканей и 80% форменных тканей, соответствующих мировым стандартам. Этот комбинат в последние годы выпускает продукции на 600÷800млн.рублей в год. На комбинате планируется выпуск тканей двойного назначения, в том числе защитных: антиаллергенных, антистатических, биоактивных.

Важнейший показатель эффективности и перспективности любого производства- это разработка и внедрение технологических инноваций. Этот показатель является низким не только у предприятий ивановского региона, но и в целом России. Доля предприятий, осуществляющих разработку и внедрение инновационных технологий в России, по данным авторов стратегической программы исследований технологической платформы "Текстильная и легкая промышленность" составляет около 10%, а доля этих предприятий в других странах достигает до 75%.

К сожалению, следует констатировать утрату ивановским регионом статуса текстильного края и неспособность воспользоваться правительственными решениями последних лет для развития текстильной отрасли. Мы многое потеряли, но огромный опыт организации работы текстильной отрасли, непревзойденный кадровый потенциал этой отрасли могут быть хорошей базой для восстановления традиционного текстиля и организации производства современного текстиля, в том числе "умного", имеющего стратегическое значение для России.

Исходя из опыта ведущих стран в настоящее время, например Германии, для восстановления текстильной отрасли желательна организация сообществ текстильщиков на общероссийском уровне, например в Минпромторге, и на региональном уровне, например при Правительстве Ивановской области. О нашей инертности и недостаточной заинтересованности в развитии текстильной отрасли с использованием инновационных технологий свидетельствует такой факт: в соответствии со стратегической программой технологической платформы "Текстильная и легкая промышленность" на 2013-2020 годы(организатор КНИТЦ, г. Казань) был разработан в начале февраля 2013г. первый вариант проекта тематического плана работ и проектов технологической платформы в сфере исследований и разработок, содержащий 43 НИР, НИОКР и проектов, в которых соискателями являются 80 ЗАО, ОАО и ООО, (некоторые ЗАО, ОАО и ООО являются соисполнителями в нескольких работах, а в каждой работе соисполнителями записаны от одного до шести ЗАО, ОАО и ООО). В этом варианте проекта не было ни одного ЗАО, ОАО и ООО из ивановского региона, а в числе головных исполнителей записан только ИГХТУ.

Во втором варианте, видимо после вмешательства представителей ивановского региона, в проекте тематического плана, подготовленного в конце февраля 2013г., в качестве головных исполнителей добавились Ивановская государственная текстильная академия - 14

работ, ИХР РАН - 12 работ, а в качестве соисполнителей 12 ОАО и ООО: "Шуйские ситцы", "ИИТ Консалтинг", "ТДЛ – Актив", "Конверсипол", "ИТБ Наука", "Интехлен", "Рослан", "Апотекс", "Текнал", "Специальный текстиль", "Солтек", "Ткацкая фабрика". Последнее обстоятельство вселяет оптимизм, однако и для пессимизма достаточно оснований.

Для нашего региона чрезвычайно важно создание инновационных технологий и производств, работа которых обусловила бы повышение жизненного уровня ивановцев, в том числе в медицинской и образовательных сферах. Современный наукоемкий текстиль используют в большинстве стратегически и экономически значимых отраслей (рис.1).

Области использования текстиля, определяющие стратегическое и экономическое значение текстильной промышленности

- **Ракетно- космический комплекс.**
- **Оборонная промышленность.**
- **Авиация. Автомобилестроение.**
- **Энергетика. Нанoeлектроника.**
- **Строительная индустрия.**
- **Судостроение.**
- **Нефтехимический комплекс.**
- **Морозостойкие многофункциональные нанокompозиты на волокнистой основе для работы в условиях Крайнего Севера и Заполярья.**
- **Медицина. Робототехника.**
- **Защитная многофункциональная одежда.**
- **Информационные технологии.**
- **Обмундирование силовых структур.**

Рис.1

Многие функциональные композиты и нанокompозиты на полимерной основе уже разработаны, их используют в различных отраслях инженерной деятельности, в том числе, представленных на рис.1. В стоимостном выражении их объем составляет более 90 млрд. долларов США. Наиболее эффективными являются композиты с использованием

углеродных волокон и наноструктур; фильтры для очистки различных сред, защиты биологических объектов и человека от вредных воздействий химической, физической и биологической природы; интеллектуальные умные материалы. Лидерами в разработке компонентного состава и технологий изготовления "умных" материалов являются США, рынок этой страны по "умным" материалам составляет несколько сот миллиардов долларов в год.

Наиболее привлекательной для создания "умного" материала является волокнистая основа, отличающаяся от классических полимерных основ наличием естественной капиллярно-пористой структуры, повышенной эластичностью, пластичностью и трещиностойкостью. "Умные" нанокompозиты на волокнистой основе могут быть использованы как в инженерных целях, например в электронике и наноэлектронике, так и для создания защитной одежды, а также одежды терапевтического назначения и для мониторинга различных систем организма человека. "Умные" ткани позволяют контролировать и передавать информацию о работе сердечно-сосудистой системы, температуре тела, вводить лекарственные препараты.

Из нашего опыта разработки компонентного состава и технологий изготовления нанокompозитов на волокнистой основе для защиты человека от воздействия различных вредных факторов и патентования разработанных материалов, способов изготовления их, устройств для реализации разработанных способов следует, что это направление работ пока находится на начальном этапе и работать в этом направлении весьма перспективно. Наиболее универсальны нанокompозиты на волокнистой основе, которые получены с использованием ферромагнитных функциональных компонентов. Например, в сфере защиты человека они позволяют: активизировать адаптационно-регенерационные функции всех систем организма человека в экстремальных условиях, нормализовать работу нервной системы, реализовать магнитотерапию, защищать от воздействия: электромагнитных и акустических волн, скоростного индентирования, химических и биологических факторов.

Достаточно большой спектр функциональных возможностей нанокompозитов на волокнистой основе можно получить создавая электропроводные ткани и нетканые материалы: солнечные батареи, экраны от электромагнитных полей, элементы микроэлектроники, системы записи информации, антистатические экраны и одежда, одежда с подогревом.

Один из организаторов международной выставки techextil Михаэль Енеке в марте 2012 года констатировал о нехватке кадров с высшим образованием в текстильной отрасли Европы. Если Россия, как это требует закон о соблюдении наших стратегических интересов, будет выпускать технического текстиля в объеме не менее 51% от наших потребностей, то потребуются удвоить или даже утроить число предприятий как по производству тканей, так и по изготовлению оборудования для текстильной отрасли, т.к. сейчас свои потребности в текстиле мы удовлетворяем на 17%. Если учесть, что в настоящее время продолжается процесс уменьшения планов приема по направлению "Текстильная и легкая промышленность", то в ближайшие годы в стране будет нехватка кадров еще в большей мере, чем сейчас в Европе. При проведении реорганизации высшего образования в России не учитывается в должной мере необходимость: повышения эффективности центров генерации знаний, восстановления утраченных ранее созданных заделов, усиления интеграции наших исследований в мировую науку, создания в регионах инновационных инфраструктур, которые сейчас во многих регионах отсутствуют или представляют собой фрагментированные образования, усиления подготовки и закрепления научных и научно-педагогических кадров, создания условий для формирования ученых с мировой известностью.

Подготовка в ИГТА кадров по специальности "Наноматериалы", а настоящее время по направлению "Наноинженерия", создание совместно с ИХР РАН, классическим и энергетическим университетами научно-образовательного центра по проблемам

наноинженерии в текстильной отрасли направлены на решение тех проблем, которые возникают сейчас перед нашей страной. При подготовке кадров по направлению "Наноинженерия" реализуется образовательная программа по подготовке кадров, способных разрабатывать компонентный состав, технологию изготовления современных функциональных и многофункциональных композитов и нанокомпозитов на волокнистой основе (рис.2).

<p style="text-align: center;">Вариативная часть.</p> <p style="text-align: center;">Направление "Наноинженерия", профиль "Наноматериалы".</p> <p>Цикл гуманитарно-социальных и экономических дисциплин:</p> <ul style="list-style-type: none">• История цивилизации.• Космическая среда вокруг Земли.• Магнитные возмущения. <p>Цикл математических и естественнонаучных дисциплин:</p> <ul style="list-style-type: none">• Математическое моделирование.• Рентгеновская дифрактометрия.• Квантовая механика. Физика и механика прочности.• Термодинамика твердофазных реакций.• Физикохимия наноструктурируемых материалов.

Рис.2

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЖИДКОСТНО-ПОЛИМЕРНЫХ СТРУКТУР В СВЧ-ДИАПАЗОНЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН

А.Т.Пономаренко, В.Г.Шевченко

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова РАН, Москва
anapon@ispm.ru ; shev@ispm.ru

В СВЧ-области исследовались диэлектрические и магнитные свойства пористых ферритовых сред, не заполненных и заполненных жидкостями различной полярности: этиловым спиртом, водой, водно-спиртовыми смесями, гептаном. Показано, что комплексная диэлектрическая проницаемость исследуемых сред, не заполненных жидкостью, а также заполненных водой или гептаном хорошо описывается уравнением Брауна. В случае заполнения сред этиловым спиртом и водно-спиртовыми смесями обнаружено превышение ε' и ε'' над верхней границей Винера, что свидетельствует о невозможности их расчета в рамках композитной аппроксимации. Установлено, что магнитные свойства пористых ферритовых сред не зависят от наличия и типа жидкости в порах.

Введение

В настоящее время в научно-технической литературе интенсивно обсуждаются вопросы, связанные с физикохимией заполненных жидкостью пористых сред, а также возможности их применения в науке и технике [1-3]. Значительная часть работ с такими объектами исследований посвящена установлению взаимосвязи между их составом и комплексом физических свойств. Исследование физических и физико-химических свойств таких систем позволяет получать информацию об их структурных особенностях. Так, например, адсорбция пористыми телами жидкостей и их паров используется для определения удельной пористости и распределения пор по размерам [3].

Диэлектрические характеристики указанных сред зависят от содержания и свойств удерживаемой ими жидкости. Поэтому электрические методы измерения применяются в строительстве для неразрушающего контроля качества цемента, а также в геологоразведке для определения содержания углеводородов в геологических породах.

Исследованию диэлектрических свойств заполненных жидкостью пористых сред посвящено большое количество работ. Однако практически все они ограничиваются областью частот 0-10⁸ Гц. Кроме того, в подавляющем их большинстве исследуются немагнитные среды. Это ограничивает возможности практического применения таких перспективных материалов, какими являются заполненные жидкостью пористые магнитные среды. Поэтому одной из целей настоящей работы является изучение диэлектрических и магнитных свойств пористых ферритовых сред, заполненных полярными и неполярными жидкостями. В работе также исследуются проблемы, возникающие при разработке широкодиапазонных управляемых СВЧ-поглощающих структур на основе жидких сред, как выбор перспективных жидкостей и расчет электродинамических характеристик указанных структур. Рассматриваются поглощающие структуры, расположенные на металлической поверхности. В этом случае их поглощающие свойства можно характеризовать таким параметром, как коэффициент отражения.

Исследуемые материалы и методики измерения

В настоящей работе исследовались диэлектрические и магнитные свойства каналов различной формы, заполненные жидкостями, а также пористых магнитных сред, как заполненных, так и не заполненных жидкостями.

В качестве магнитных сред использовались порошки следующих ферритов:

- 1) $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z , диапазон ЕФМР 4-10 ГГц) различной дисперсности;
- 2) $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y , диапазон ЕФМР 1-4 ГГц) с размером частиц 0.5-2 мкм;
- 3) $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0.6}\text{Fe}_{14.4}\text{O}_{27}$ (диапазон ЕФМР 18-22 ГГц) с размером частиц 100-160 мкм;
- 4) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (диапазон ЕФМР 38-41 ГГц) с размером частиц 100-160 мкм.

В качестве жидкостей использовались этиловый спирт, вода, водно-спиртовые смеси, гептан. При определении комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей феррит засыпался в тонкостенные трубки из стекла или ПЭ с внутренним диаметром 0.5-1.5 мм. Измерение ε^* и μ^* проводилось по резонаторной методике. Равномерность заполнения трубок ферритом и жидкостью контролировалась измерением ε^* с двух концов трубки. Образцы, для которых разница результатов этих двух измерений превышала 15%, отбраковывались.

Выбор жидкого компонента

Можно показать, какими электрическими и магнитными свойствами должен обладать материал, чтобы эффективно поглощать электромагнитное излучение в широком диапазоне частот. Уравнение для входного сопротивления участка цепи с распределенными параметрами записывается в виде [4]:

$$Z = Z_1 \frac{Z_2 + Z_1 \text{th} (ikh)}{Z_1 + Z_2 \text{th} (ikh)};$$

условие, необходимое для малости коэффициента отражения, в виде: $Z = Z_0$. Здесь Z_0 - волновое сопротивление свободного пространства, Z_1 - волновое сопротивление материала, Z_2 - входное сопротивление металла. В результате математических преобразований можно получить условия, когда электрические и магнитные свойства материала обеспечат наиболее эффективное поглощение электромагнитных волн.

Для немагнитных материалов, когда $\mu' = 1$, $\mu'' = 0$, уравнения принимают вид:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \left(\lambda / 4 d \right)^2 \sim \lambda^2 \\ \varepsilon'' &= \lambda / (\pi d) \sim \lambda \end{aligned}$$

Такие частотные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости характерны, в частности, для ориентационного механизма релаксации полярных молекул в жидкости, которые описываются уравнением Дебая [5]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i \lambda_r / \lambda}$$

Действительную и мнимую части этого выражения можно записать в следующем виде:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{(\lambda/\lambda_r)^2}{1 + (\lambda/\lambda_r)^2}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \frac{(\lambda/\lambda_r)}{1 + (\lambda/\lambda_r)^2}$$

Асимптотики уравнений Дебая при $\lambda \ll \lambda_r$ удовлетворяют условиям эффективного поглощения. Следовательно, характер частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости полярных жидкостей таков, что они могут использоваться как поглощающий компонент для широкодиапазонных СВЧ-поглощающих покрытий в диапазоне длин волн $\lambda \ll \lambda_r$.

Так как потери в неполярных жидкостях малы, целесообразно рассматривать только полярные жидкости, их смеси с неполярными, а также бинарные смеси полярных жидкостей. Применение последних позволяет в широких пределах варьировать такие диэлектрические свойства поглощающей среды, как λ_r и другие параметры уравнения Дебая.

Недостатками практически всех жидких диэлектриков является то, что асимптотика $\lambda \ll \lambda_r$ не охватывает весь СВЧ-диапазон. Кроме того, свойства большинства реальных жидких диэлектриков описываются не уравнением Дебая, а уравнением Дэвидсона-Коула [6]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i \lambda_r / \lambda)^{\beta}}$$

или более общим уравнением [4]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i \lambda_r / \lambda)^{1-\alpha})^{\beta}}$$

асимптотика $\lambda \ll \lambda_r$ которых, в отличие от уравнения Дебая, не удовлетворяет условиям эффективного поглощения.

Из всего сказанного выше следует, что жидкий компонент структуры должен обладать: высоким значением ε'' , определяющего его поглощающие свойства; иметь резонансную длину волны λ_r , лежащую значительно выше рабочего диапазона длин волн, а также удовлетворять дисперсионным зависимостям.

Доступным, а также обладающим высокими значениями мнимой части диэлектрической проницаемости и теплоемкости является такой жидкий диэлектрик, как вода. Однако, вода имеет низкое значение λ_r . Если при низких температурах λ_r находится в сантиметровом диапазоне длин волн, то по мере нагрева она смещается в область миллиметровых волн. Из-за этого воду в качестве поглощающего компонента можно использовать только в составе смесей с жидкостями, имеющими более высокие значения λ_r . Таковыми жидкостями являются, например, спирты и их смеси [7,8].

В таблице 1 приведены параметры уравнения Дэвидсона-Коула для ряда водно-спиртовых смесей различного состава. Таким образом, подбором соответствующих пар жидкостей и изменением их концентрации можно в достаточно широких пределах изменять величины ε' и ε'' таких бинарных смесей. Как следует из таблицы 1, для смесей воды и этилового спирта коэффициент β в уравнении Дэвидсона-Коула равен 1 во всем диапазоне концентраций. Следовательно, вода и этиловый спирт, смешанные в произвольной пропорции, удовлетворяют уравнениям эффективного поглощения.

Параметры уравнения Дэвидсона-Коула для водно-спиртовых смесей различного состава ($\tau = \lambda_r/2\pi c$).

Конц. воды (мольн.)	τ , пс	$1-\beta$	ϵ_0	ϵ_∞
0,1	100,7	1	27,99	4,20
0,3	87,10	1	29,76	4,34
0,5	63,10	1	37,18	4,57
0,7	42,66	1	50,48	5,51
0,9	20,89	1	71,65	5,26

Т.о., смеси этилового спирта и воды удовлетворяют всем приведенным выше требованиям к жидкому компоненту СВЧ-поглощающих структур, и в настоящей работе исследуются электрофизические свойства структур на их основе.

Метод расчета электродинамических свойств структур с жидкими компонентами

В основе предлагаемого нами метода расчета электродинамических характеристик рассматриваемых структур лежит следующий факт: неоднородная среда, характерный размер неоднородностей которой много меньше длины волны, может быть представлена как бесструктурная среда, характеризующаяся эффективной комплексной диэлектрической проницаемостью. Это свойство неоднородных сред широко используется в теории композиционных материалов при расчете их механических и электрических характеристик. В настоящей работе мы применяем эту аппроксимацию к структурам с малым относительно длины волны структурным элементом. Это позволяет нам использовать для расчета электродинамических свойств данных структур арсенал формул, выработанный теорией композиционных материалов. Таким образом, метод, используемый нами для расчета электродинамических параметров структур с жидкими компонентами, может быть назван методом композитной аппроксимации. Как будет показано ниже, он позволяет получить выражения для эффективной диэлектрической проницаемости в аналитическом виде, что удобно для анализа результатов и использования в дальнейших расчетах, например, коэффициентов отражения электромагнитных волн от рассматриваемых структур, находящихся на подложке.

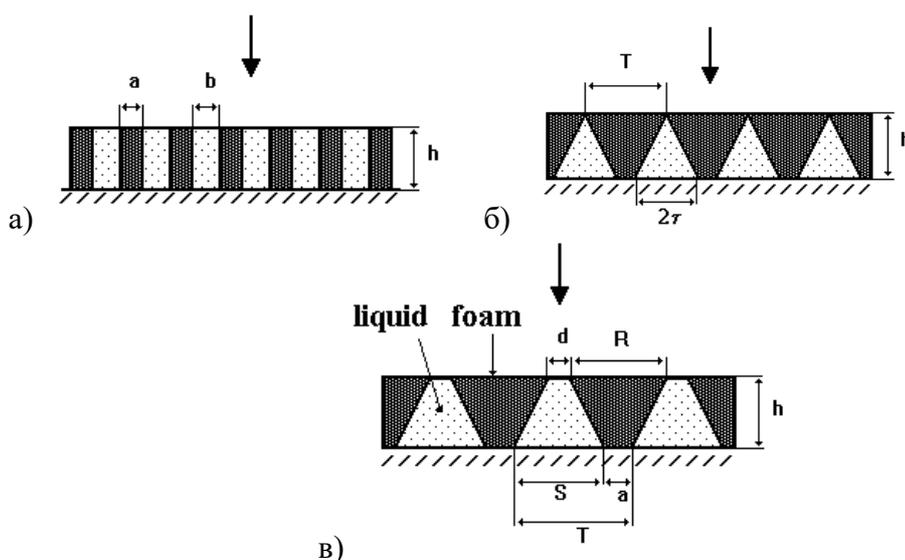


Рис. 1. Типы исследуемых структур: а) щелевая структура, б) структура с каналами треугольного сечения, в) структура с каналами трапецидального сечения

Структуры, рассматриваемые в настоящей работе, изображены на рис. 1. Они состоят из слоя полимерного диэлектрика, в котором прорезана система каналов. Изображенные на рис. 1 структуры различаются формой сечения каналов. Были рассмотрены: щелевая структура, являющаяся простейшей структурой данного типа и более сложные структуры с каналами треугольного и трапецеидального сечения.

При расчете эффективной диэлектрической проницаемости рассматриваемые структуры были представлены системой n плоскопараллельных слоев с соответствующим содержанием жидкости и полимера. Каждый из этих слоев был в свою очередь аппроксимирован слоистым композитом (см. рис. 2). Эффективная диэлектрическая проницаемость i -го слоя рассчитывалась по правилу смеси, описывающей свойства плоскостойких композитов со слоями, параллельными направлению движения волны [9]

$$\varepsilon_i = v_{1,i} \varepsilon_1 + v_{2,i} \varepsilon_2.$$

Здесь $v_{1,i}$, ε_1 и $v_{2,i}$, ε_2 – объемные доли и диэлектрические проницаемости жидкости и полимера.

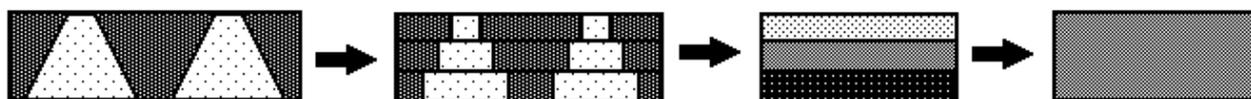


Рис. 2. Схема, иллюстрирующая последовательные аппроксимации трапецеидальной структуры, используемые при выводе аналитических формул для ее эффективной диэлектрической проницаемости

Эффективная диэлектрическая проницаемость рассматриваемой структуры в целом рассчитывалась по формуле для плоскостойких композитов со слоями, перпендикулярными направлению движения волны [9]:

$$\frac{1}{\varepsilon} = \sum_i \frac{v_i}{\varepsilon_i},$$

Где v_i , ε_i – объемные доли и диэлектрические проницаемости слоев.

В пределе $n \rightarrow \infty$ и после замены суммирования интегрированием, были получены следующие формулы для эффективной комплексной диэлектрической проницаемости указанных выше типов структур для щелевой структуры:

$$\varepsilon = \left(\frac{b}{a+b} \right) \varepsilon_1 + \left(\frac{a}{a+b} \right) \varepsilon_2$$

где ε_1 - диэлектрическая проницаемость жидкого компонента, ε_2 - диэлектрическая проницаемость твердого компонента.

Для слоя с взаимно перпендикулярными каналами треугольного сечения

$$\varepsilon = \beta \sqrt{\varepsilon_1 (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} \Big/ \operatorname{arth} \left(\frac{\beta \sqrt{\varepsilon_1 - \varepsilon_2} / \sqrt{\varepsilon_1}}{1 - (1 - \beta) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1}} \right)$$

где $\beta=2\tau/T$, ε_1 - диэлектрическая проницаемость жидкого компонента, ε_2 - диэлектрическая проницаемость твердого компонента.

Для слоя с взаимно перпендикулярными каналами трапецеидального сечения

$$\varepsilon = \alpha \sqrt{\varepsilon_1 \Delta \varepsilon} / \operatorname{arth} \left(\frac{\beta \zeta \sqrt{\Delta \varepsilon / \varepsilon_1}}{1 - (1 - \beta)(\Delta \varepsilon / \varepsilon_1) \zeta^2} \right)$$

где $\alpha=(S-d)/T$, $\beta=(S-d)/R$, $\zeta=R/T$, $\Delta\varepsilon=\varepsilon_1-\varepsilon_2$; ε_1 - диэлектрическая проницаемость жидкого компонента, ε_2 - диэлектрическая проницаемость твердого компонента (толщину полимерного слоя над каналами считали пренебрежимо малой).

Электрофизические свойства структур с жидкими компонентами

Экспериментальное исследование электрофизических свойств структур с жидкими компонентами проводилось с использованием структуры с системой взаимно перпендикулярных каналов трапецеидального сечения. Каналы прорезали в пластине пенополиуретана с низкими значениями действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ($\varepsilon'=1.4$, $\varepsilon''=0.05$). Геометрические параметры системы каналов были следующими: $\alpha=0.10$, $\beta=0.11$, $\zeta=0.9$.

Каналы заполнялись смесью этилового спирта и воды. Содержание спирта в смеси варьировалось от 0 до 100% об.

Были проведены измерения коэффициента отражения электромагнитных волн от указанной структуры, размещенной на металлической пластине. Измерения проводились с использованием рупорной антенны в диапазоне 2-13 ГГц. Результаты измерений представлены на рис. 3.

С использованием модели предлагаемой в настоящей работе были проведены расчеты коэффициента отражения от структуры, описанной в предыдущем пункте. Структура рассматривалась как двухслойная, где первый со стороны падающей волны слой представляет собой слой полимера толщиной $H-h$. Второй слой - слой с каналами трапецеидального сечения с h .

Расчет коэффициента отражения проводился с использованием формулы Френеля [10] для коэффициентов прохождения и отражения на границе двух сред. Результаты расчетов для различных содержаний этилового спирта в водно-спиртовой смеси приведены на рис. 3. Как следует из рисунка, изменяя состав жидкого компонента можно менять электродинамические свойства рассматриваемых структур с жидким компонентом в широких пределах.

Сопоставление теоретических и экспериментальных данных проведено на рис. 3. Как видно из рисунка, предложенный в настоящей работе метод расчета эффективной диэлектрической проницаемости позволяет с хорошей точностью рассчитывать электродинамические свойства структур, даже при относительно большом размере структурных неоднородностей, вплоть до $T/\lambda \sim 0.4$.

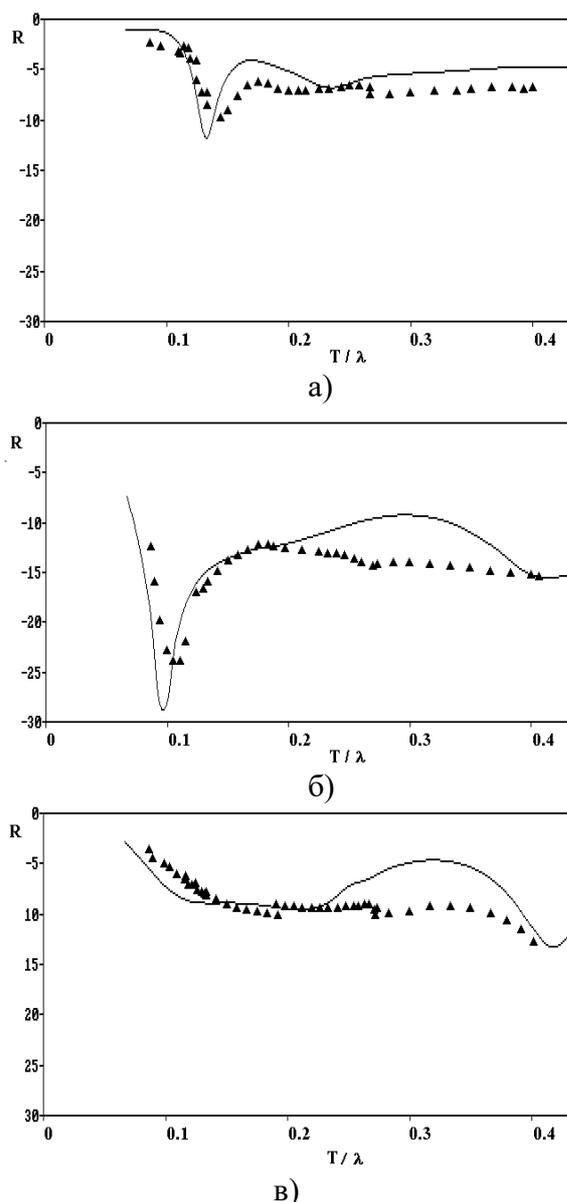


Рис. 3. Коэффициенты отражения для структуры с взаимно перпендикулярными каналами трапецеидального сечения, заполненной смесью воды с этанолом: а) 0% этанола, б) 66% этанола, в) 100% этанола. Сплошные кривые- результаты теоретических расчетов; экспериментальные данные изображены треугольниками.

Проведено теоретическое исследование зависимости электродинамических свойств указанных структур от формы сечения каналов при их одинаковой объемной доле. Для целевой структуры и структур с трапецеидальным и треугольным сечением каналов, заполненных водно-спиртовыми смесями различных составов, рассчитаны коэффициенты отражения. Результаты расчетов, приведенные на рис. 4, показывают, что зависимость коэффициента отражения от формы сечения каналов наблюдается даже для относительно тонких структур ($h/\lambda < 0.5$), в которых этот эффект не связан с влиянием формы сечения на плавность входа волны. Таким образом, при расчетах эффективных диэлектрических проницаемостей указанных структур методом композитной аппроксимации недостаточно учитывать только объемную долю жидкости в структуре.

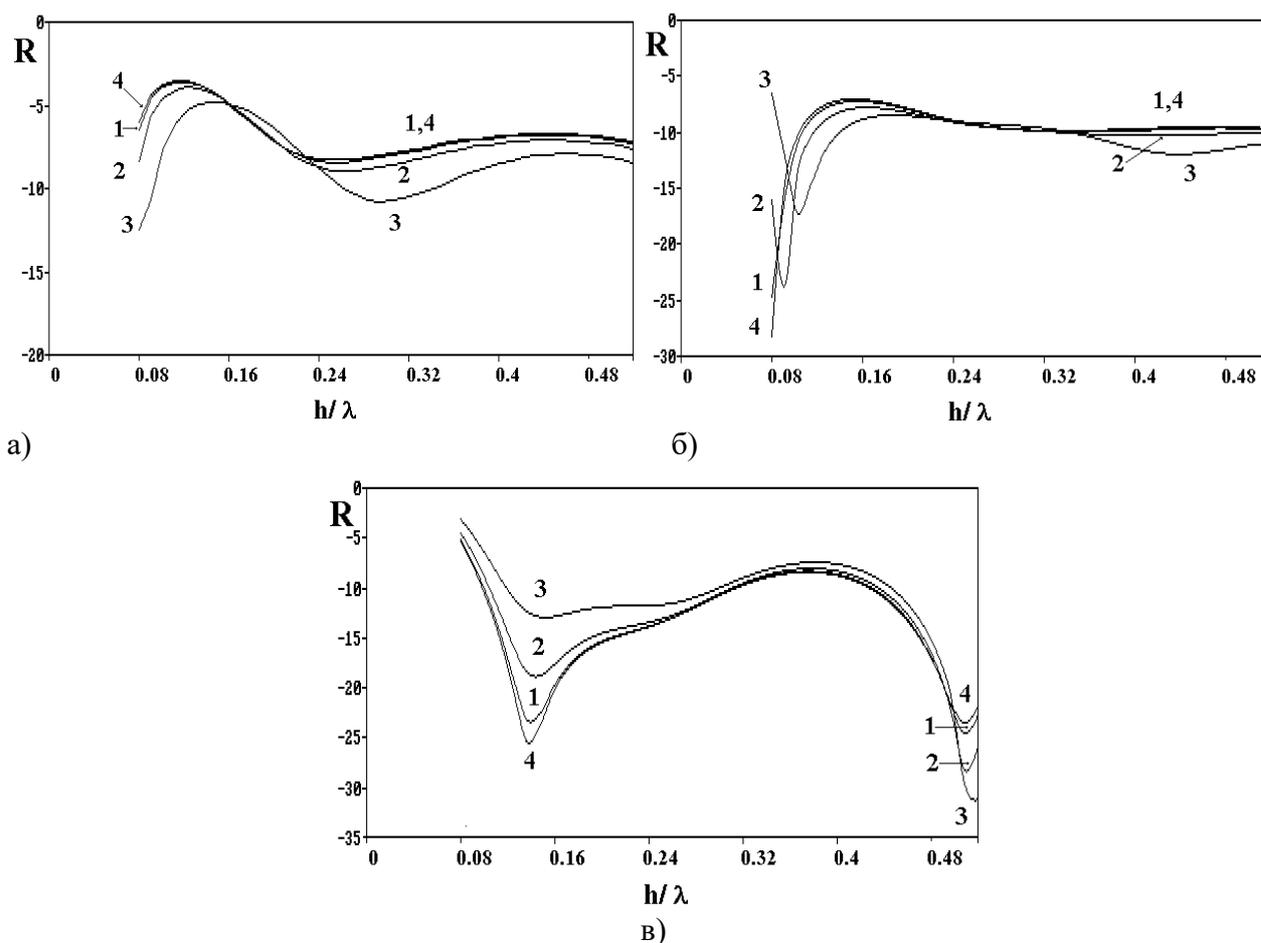


Рис. 4. Теоретические зависимости коэффициента отражения для структур с различной формой каналов, но с одинаковой объемной долей жидкости: кривая 1 - $d/S=0,5$ (трапеция); 2 - $d/S=0,2$ (трапеция); 3 - $d/S=0$ (треугольник); 4 - $d/S=1$ (щелевая структура), а) 20% процентов этанола, б) 40% процентов этанола, в) 80% процентов этанола

Магнитная и диэлектрическая проницаемости пористых ферритовых сред как заполненных, так и не заполненных жидкостью и обоснование выбора модели и методов расчета

Исследование диэлектрической проницаемости пористых ферритовых сред, не заполненных жидкостью

Проведены исследования комплексной диэлектрической проницаемости пористых ферритовых сред, ее зависимости от частоты электромагнитной волны, пористости ферритовой среды, дисперсности и типа феррита.

На рис.5. приведены зависимости ϵ' и ϵ'' от пористости, измеренные для четырех фракций феррита Co_2Z , различающихся размерами частиц. Как следует из рисунка, результаты измерений как ϵ' , так и ϵ'' для всех фракций с хорошей точностью ложатся на одну кривую. Таким образом, зависимости диэлектрических свойств пористой ферритовой среды от размера частиц феррита не наблюдается.

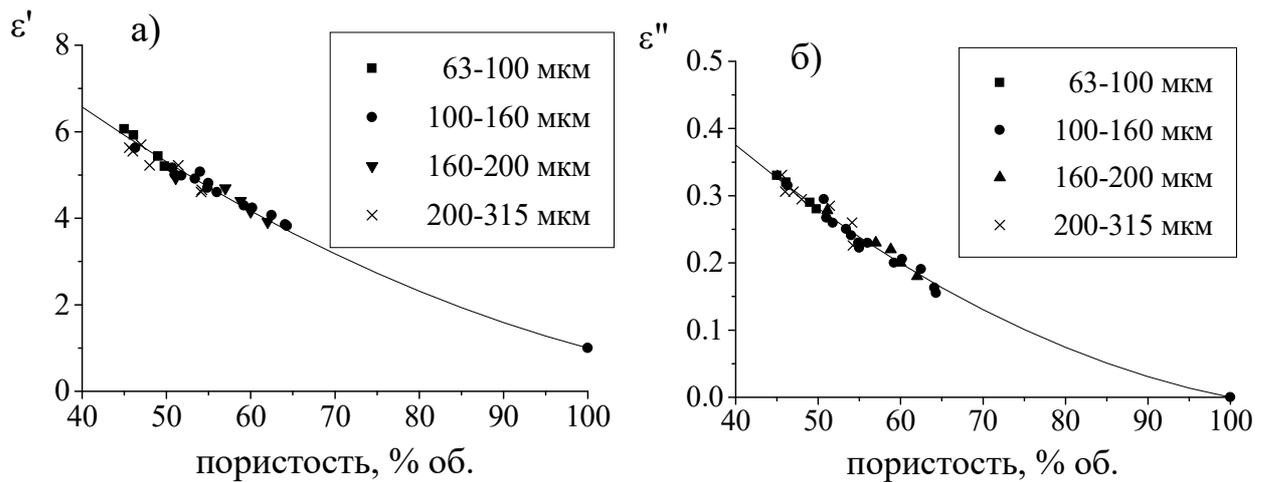


Рис.5. Зависимости ε' (а) и ε'' (б) от пористости на частоте 4.8 ГГц, измеренные для четырех фракций феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z). Размеры частиц для каждой из фракций обозначены на рисунке

Для выбора методов расчета комплексной диэлектрической проницаемости была изучена применимость к исследуемым системам различных моделей композитной аппроксимации. Рассматривались формулы:

$$\text{Максвелла-Гарнета [9,11]} \quad \varepsilon^* = \varepsilon^*_1 \frac{2\varepsilon^*_1 + \varepsilon^*_2 - 2c(\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2)}{2\varepsilon^*_1 + \varepsilon^*_2 - c(\varepsilon^*_1 - \varepsilon^*_2)} \quad (1)$$

$$\text{Модели эффективной среды [12]} \quad (1-c) \frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_2}{\varepsilon^* + 2\varepsilon^*_2} = c \frac{\varepsilon^* - \varepsilon^*_1}{\varepsilon^* + 2\varepsilon^*_1} \quad (2)$$

$$\text{Брауна [13]} \quad \varepsilon^* = \left(c\sqrt{\varepsilon^*_2} + (1-c)\sqrt{\varepsilon^*_1} \right)^2 \quad (3)$$

$$\text{Лихтенекера [14]} \quad \varepsilon^* = \exp((1-c) \ln(\varepsilon^*_1) + c \ln(\varepsilon^*_2)) \quad (4)$$

где c - пористость.

На рис.6 приведены результаты сопоставления расчетов, проведенных по формулам (1-4), с экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости пористых ферритовых сред на основе ферритов Co_2Z и Co_2Y . Как следует из рисунка, зависимость от пористости комплексного ε пористой среды на основе указанных ферритов лучше всего описывается формулой Брауна (3). Аппроксимация по формуле Максвелла-Гарнета (1) также дает хорошие результаты. Аналогичные результаты получены и для других исследуемых ферритов.

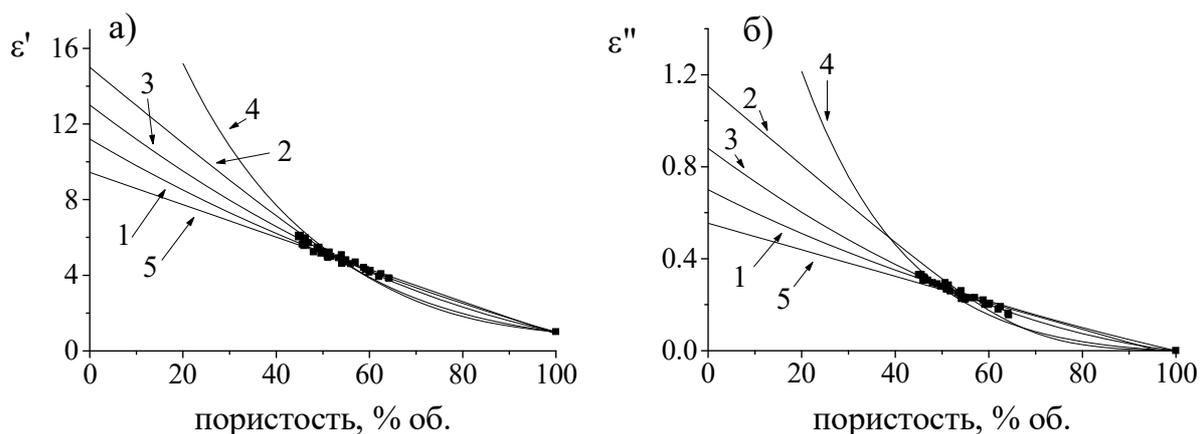


Рис.6. Сопоставление экспериментальных и теоретических (кривая 1 - формула (1), кривая 2 - формула (2), кривая 3 - формула (3), кривая 4 - формула (4), кривая 5 - линейная аппроксимация) значений ϵ' (а) и ϵ'' (б) для пористых ферритовых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z). Частота 4.8 ГГц.

В формуле (3) зависимость от типа феррита выражается через диэлектрическую проницаемость беспористого феррита ϵ^*_2 , которая может быть получена из экспериментальных данных, приведенных на рис.6, и аналогичных данных, полученных для других ферритов, путем аппроксимации к нулевой пористости.

Исследование диэлектрических свойств пористых ферритовых сред, заполненных различными жидкостями

а) зависимость диэлектрических свойств от пористости ферритовой среды и дисперсности феррита

Проведено исследование частотных зависимостей и зависимостей от пористости диэлектрических свойств пористых ферритовых сред, заполненных этиловым спиртом.

Исследованы зависимости от пористости ϵ' , ϵ'' среды феррит-спирт для четырех фракций порошка феррита Co_2Z на различных частотах. На рис.7 приведены данные для частоты 4.8 ГГц, на рис. 5 - для частоты 20.6 ГГц.

Как показал Винер [14,15], диэлектрические свойства дисперсной системы любой структуры лежат между предельными значениями:

$$(c_1 / \epsilon_1 + c_2 / \epsilon_2)^{-1} < \epsilon < (c_1 \epsilon_1 + c_2 \epsilon_2) \quad (5)$$

Как следует из рис.4, и действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости рассматриваемых систем выше верхней границы Винера. Превышение над верхней границей Винера зависит от частоты, пористости и дисперсности феррита и составляет величину порядка нескольких десятков процентов. Для фракций 63-100 и 100-160 мкм значения ϵ'' иногда превышают значение ϵ'' для спирта. Таким образом, диэлектрические свойства рассматриваемых систем не могут быть описаны в рамках композитной аппроксимации. Возможно, это явление связано 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. Подобного

рода явления на частотах менее 1 МГц наблюдал ряд авторов [16,17], исследовавших диэлектрические свойства стеклянных и кварцевых пористых сред заполненных водой. Вторым объяснением указанного эффекта может быть возможная вытянутость пор внутри ферритовых частиц. Как известно [17], в случае вытянутых включений диэлектрические свойства гетерогенных систем выше, чем в случае включений с близкими размерами по всем осям.

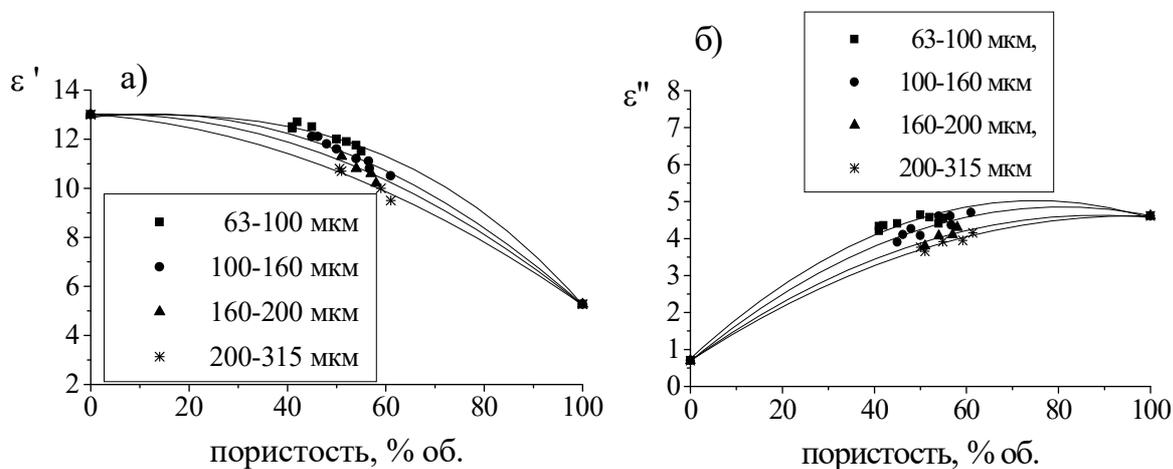


Рис.7. Зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) от пористости заполненной этанолом ферритовой среды на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) на частоте 4.8 ГГц, измеренные для четырех фракций. Размеры частиц для каждой из фракций обозначены на рисунке

В пользу соображений о влиянии поверхности раздела фаз на диэлектрические свойства указанных систем свидетельствует отчетливо выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от размера частиц феррита, и, как следствие, от площади суммарной поверхности феррита. С увеличением размера частиц (с уменьшением суммарной поверхности) диэлектрическая проницаемость смеси уменьшается. Необходимо однако отметить, что изменение диэлектрической проницаемости системы непропорционально увеличению суммарной площади поверхности частиц феррита.

Эффект превышения ϵ^* над верхней границей Винера и зависимость диэлектрических свойств от дисперсности феррита уменьшаются с увеличением частоты электромагнитного поля. Значения ϵ' на частоте 20.6 ГГц находятся ниже верхней границы Винера и зависимость от размера частиц феррита не наблюдается. Для ϵ'' превышение над границей Винера и зависимость от размера частиц имеет место, однако оба эти эффекта не столь ярко выражены, как при более низких частотах.

На рис.8. приведены спектры ϵ' и ϵ'' заполненных спиртом ферритовых сред с одинаковым размером частиц и различной пористостью, а также частотные зависимости ϵ' и ϵ'' феррита и спирта. Как следует из рисунка, ϵ' и ϵ'' заполненной спиртом пористой ферритовой среды имеют более резкие частотные зависимости чем у компонентов. Это связано с тем, что превышение диэлектрической проницаемости над верхней границей Винера уменьшается с ростом частоты. Частотные зависимости ϵ'' для пористостей выше 50% близки к частотным зависимостям ϵ'' для спирта.

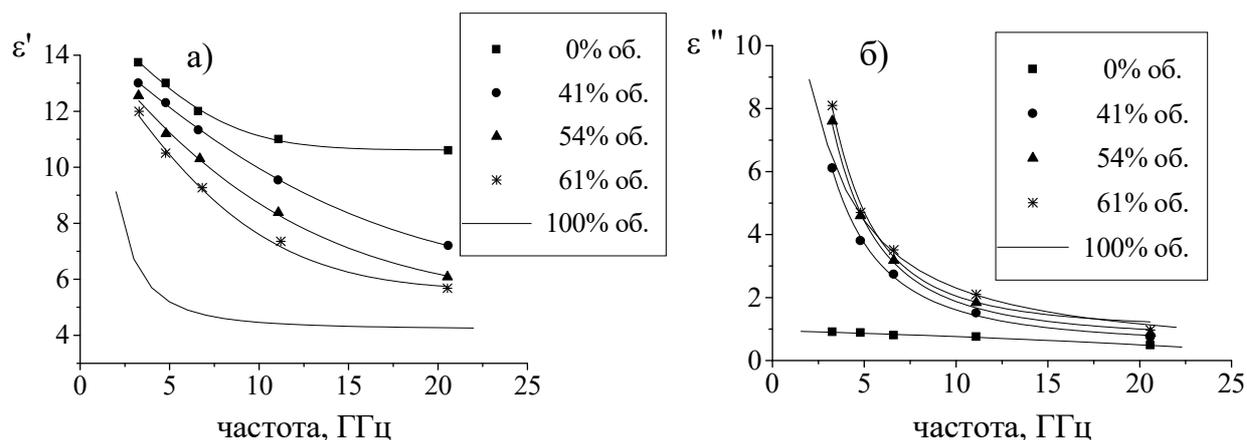


Рис.8. Сопоставление спектров ϵ' (а) и ϵ'' (б) заполненных этиловым спиртом пористых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) с одинаковыми размерами частиц феррита (фракция 100-160 мкм) и различной пористостью. Пористость исследуемых сред обозначена на рисунке

б) зависимость диэлектрических свойств от типа феррита

На примере ферритов $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0.6}\text{Fe}_{14.4}\text{O}_{27}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ изучена зависимость диэлектрических свойств заполненных жидкостью ферритовых сред от типа феррита. Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' для указанных ферритовых сред, заполненных спиртом, приведена на рис.9.

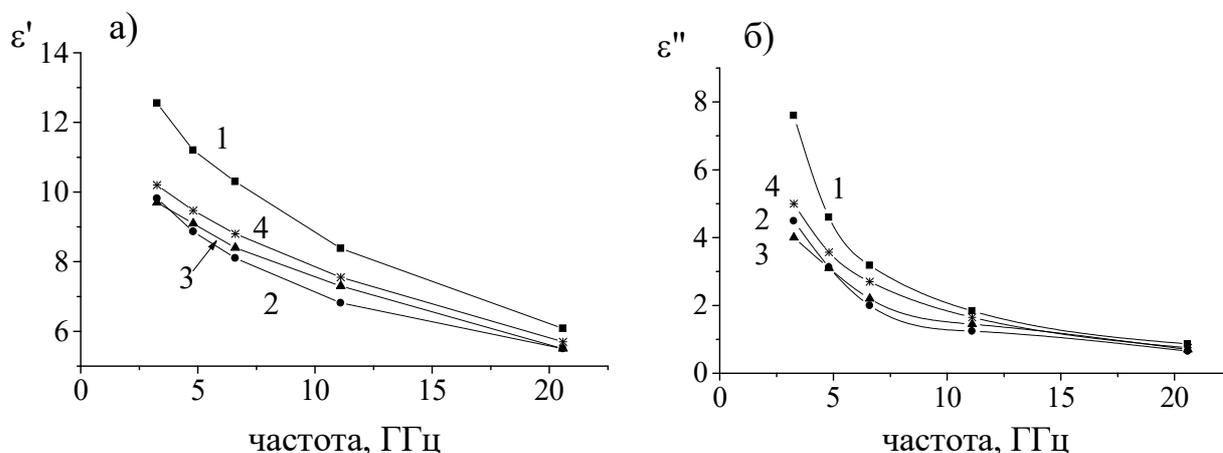


Рис.9. Частотные зависимости ϵ' (а) и ϵ'' (б) заполненных этиловым спиртом пористых сред на основе ферритов $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) - кривая 1, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) - кривая 2, $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0.6}\text{Fe}_{14.4}\text{O}_{27}$ - кривая 3, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - кривая 4. Пористость - 54 % об.

Описанный ранее эффект превышения диэлектрической проницаемости над верхней границей Винера наблюдается для всех исследованных ферритов. Однако величина этого эффекта зависит от типа феррита, что, вероятно, связано с различием структуры поверхности и степени вытянутости внутренних пор. Для сравнения величин эффекта для ферритов различного типа на рис. 10 зависимости диэлектрических свойств исследуемых сред представлены в координатах пористость - ϵ'/ϵ'_w и пористость - ϵ''/ϵ''_w , где ϵ'_w и ϵ''_w - значения, вычисленные по формуле (5) для верхней границы Винера.

Как следует из рис. 10, сильнее всего указанный эффект проявляется для феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z). Для феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) этот эффект малозаметен несмотря на то, что его частицы имеют размер значительно меньший, чем у остальных трех ферритов.

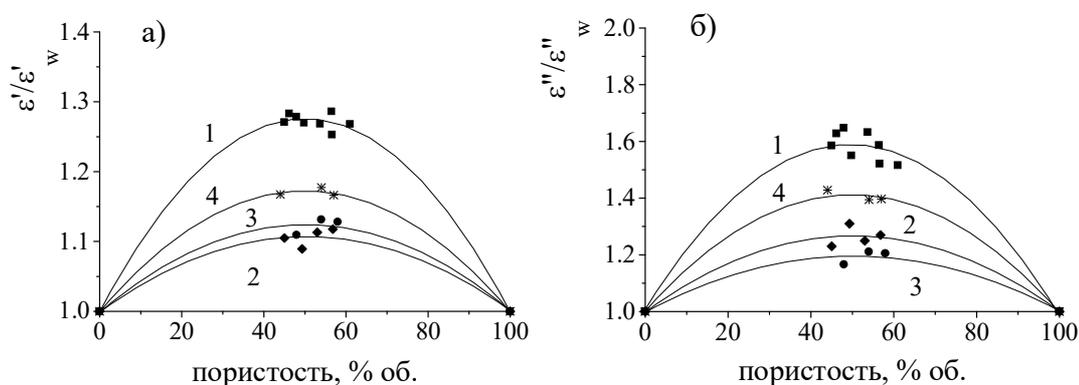


Рис.10. Зависимости диэлектрических свойств заполненных этиловым спиртом пористых ферритовых сред, представленные в координатах: пористость - ϵ'/ϵ'_w (а) и пористость - ϵ''/ϵ''_w (б), где ϵ'_w и ϵ''_w - значения, вычисленные по формуле (5) для верхней границы Винера. Используемые ферриты: $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) - кривая 1, $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Co_2Y) - кривая 2, $\text{Ni}_2\text{BaSc}_{0.6}\text{Fe}_{14.4}\text{O}_{27}$ - кривая 3, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - кривая 4. Размеры частиц всех ферритов кроме Co_2Y - 100-160 мкм, размеры частиц для феррита Co_2Y - 0.5-2 мкм. Частота 4,8 ГГц

в) зависимость диэлектрических свойств от типа жидкости

Исследование зависимости диэлектрических свойств заполненных жидкостью пористых ферритовых сред проводилось с использованием как полярных (этиловый спирт, вода, водно-спиртовые смеси), так и неполярных (гептан) жидкостей.

Проведено исследование частотных зависимостей и зависимостей от пористости диэлектрических свойств пористых ферритовых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z), заполненных водой.

На рис.11 показаны зависимости диэлектрических свойств указанных сред от пористости. Как следует из рисунка, значения как действительной так и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости пористых ферритовых сред в отличие от случая, когда они заполнены спиртом, лежат ниже верхней границы Винера. На рис.11 приведены также теоретические кривые, полученные расчетом по формулам (1-4). В расчетах использовались значения диэлектрических свойств феррита, приведенные выше, а также значения диэлектрических свойств воды, рассчитанные по формуле Дебая с параметрами $\lambda=1.75$ см; $\epsilon_0=80.4$; $\epsilon_\infty=4.2$. Как и для ненаполненных жидкостью пористых ферритовых сред с экспериментальными кривыми наилучшим образом совпадают кривые, полученные по формуле Брауна (3), которая успешно использовалась для расчета диэлектрических свойств в СВЧ-области увлажненных горных пород в работе [13]. Расчеты, проведенные по ЕМТ (2), также дают хорошие результаты. Необходимо отметить, что эту модель успешно использовал ряд авторов [16,17] для описания диэлектрических свойств пористых стеклянных сред, заполненных жидкостью, однако при более низких частотах в диапазоне $10\text{-}10^6$ Гц.

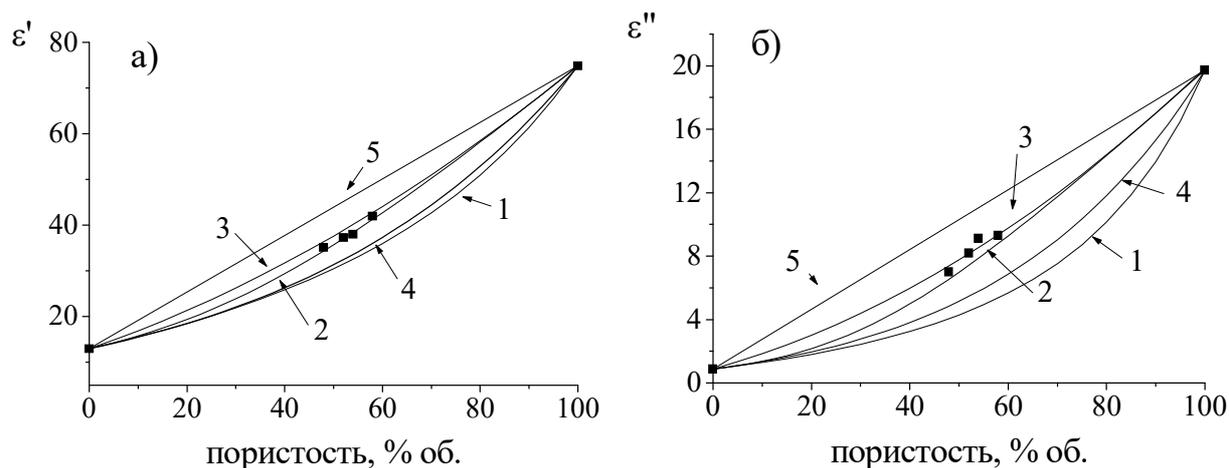


Рис.11. Сопоставление экспериментальных и теоретических (кривая 1 - формула (1), кривая 2 - формула (2), кривая 3 - формула (3), кривая 4 - формула (4), кривая 5 - верхняя граница Винера значений ϵ' (а) и ϵ'' (б) для заполненных водой пористых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z). Частота 4,8 ГГц

Проведенные исследования диэлектрических свойств наполненных водой приведенных выше пористых сред не привели к обнаружению их зависимости от размера частиц феррита.

Зависимости диэлектрических свойств от пористости для случая заполнения смесями вода - этиловый спирт, как и в случае заполнения спиртом, расположены выше верхней границы Винера. Поскольку в случае заполнения водой такого эффекта не наблюдается, он, по-видимому, связан с наличием этилового спирта в составе заполняющей среды. На рис.12 приведено сопоставление эффектов превышения диэлектрических свойств ферритовых сред над верхней границей Винера в случае заполнения спиртом и водно-спиртовой смесью. В случае заполнения спиртом эффект выражен гораздо сильнее, чем в случае заполнения водно-спиртовой смесью.

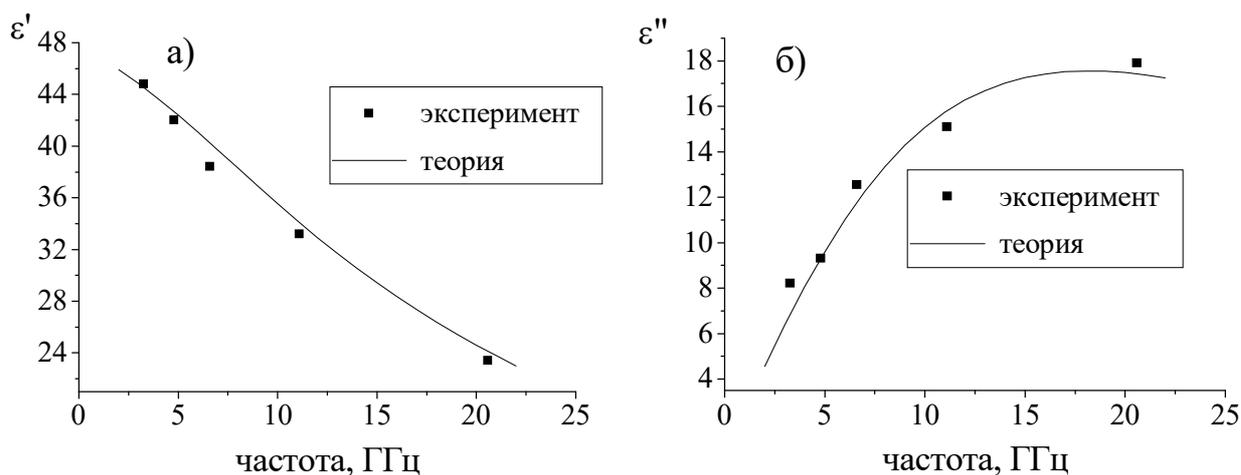


Рис.12. Сопоставление экспериментальных и теоретических (кривая 1 - формула (1), кривая 2 - формула (2), кривая 3 - формула (3), кривая 4 - формула (4), кривая 5 - верхняя граница Винера значений ϵ' (а) и ϵ'' (б) для заполненных гептаном пористых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z). Частота 4,8 ГГц

Зависимости от пористости диэлектрических свойств пористых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) наполненных гептаном приведены на рис.13. На этом рисунке также приведены расчетные кривые, полученные по формулам (1)-(4). Как и в случае наполнения водой, наилучшее совпадение с экспериментом дает расчет по формуле Брауна (3). Расчеты, проведенные по ЕМТ, дают удовлетворительное согласие теории и эксперимента.

Магнитные свойства пористых ферритовых сред, заполненных и не заполненных жидкостями

Используемые в данной работе ферриты были подобраны так, чтобы частоты их ЕФМР были различными. Проведенные исследования показали, что заполнение жидкостью (вода, этиловый спирт, гептан, смесь вода-этанол) не приводит к изменению магнитных свойств. Различие в магнитных свойствах находится в пределах ошибки эксперимента и не превышает 5% (20% в случае, если $\mu' < 1,1$ и $\mu'' < 0,1$).

Исследованы зависимости от пористости магнитных свойств пористых ферритовых сред на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z) при различных частотах (рис. 13). Зависимости μ' и μ'' от пористости практически линейны при всех исследуемых частотах в рассматриваемом диапазоне пористости (40-60% об.). Для других ферритов получены аналогичные результаты.

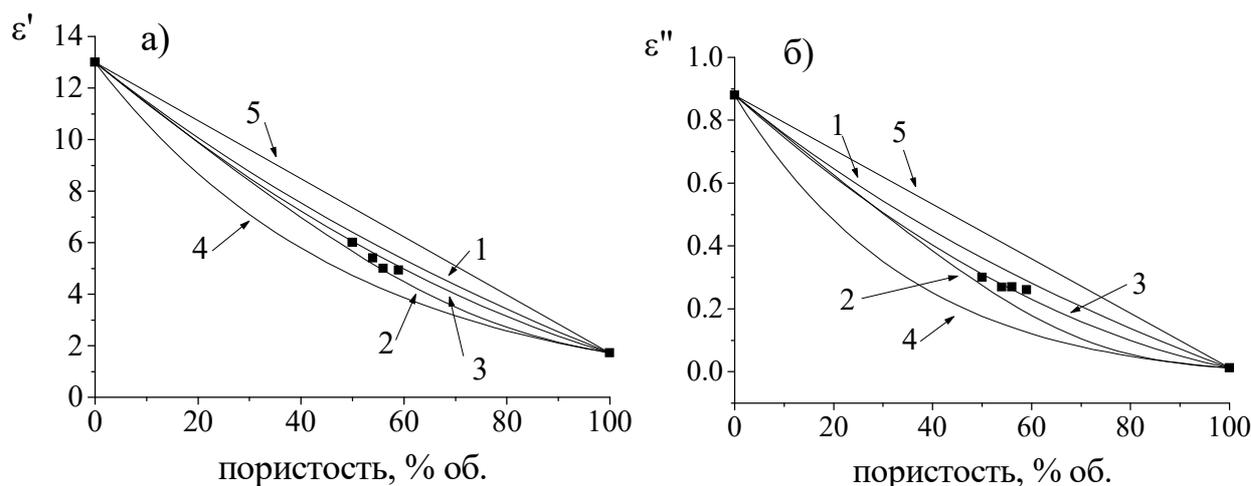


Рис.13. Зависимости диэлектрических свойств пористой среды на основе феррита $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Ti}_{0.8}\text{Fe}_{23.2}\text{O}_{41}$ (Co_2Z), заполненной этиловым спиртом (кривая 1) и смесью 67% об. воды + 37% об. этанола (кривая 2), представленные в координатах: пористость - ϵ'/ϵ'_w (а) и пористость - ϵ''/ϵ''_w (б), где ϵ'_w и ϵ''_w - значения, вычисленные по формуле (5) для верхней границы Винера. Частота 4,8 ГГц

Выводы

1. Исследованы диэлектрические свойства пористых сред на основе различных типов ферритов, не заполненных жидкостями. Показано, что их диэлектрические свойства зависят от типа феррита, пористости и лучше всего описываются в рамках композитной аппроксимации формулой Брауна. Расчеты по формуле Максвелла-Гарнета также дают хорошие результаты и сходимость с экспериментом. Не обнаружено зависимости диэлектрических свойств пористых ферритовых сред от размера частиц феррита.

2. Диэлектрические свойства пористых ферритовых сред, заполненных водой и гептаном, хорошо описываются в рамках композитной аппроксимации формулой Брауна. Расчеты, проводимые по методу эффективной среды, также дают удовлетворительные результаты.
3. При исследовании диэлектрических свойств пористых ферритовых сред, заполненных этиловым спиртом и смесями вода - этиловый спирт, обнаружен эффект превышения действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости над верхней границей Винера, что делает невозможным описание диэлектрических свойств таких систем в рамках композитной аппроксимации. Величина указанного превышения зависит от типа феррита и жидкости, пористости, размера частиц феррита и частоты электромагнитной волны. Высказано предположение, что рассматриваемый эффект связан 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. Еще одним объяснением указанного эффекта может быть возможная вытянутость пор внутри ферритовых частиц. В пользу соображений о влиянии поверхности раздела фаз на диэлектрические свойства указанных систем свидетельствует отчетливо выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от размера частиц феррита и, как следствие, от площади суммарной поверхности феррита.
4. В рассматриваемом диапазоне пористостей (40-60 % об.) зависимость действительной и мнимой частей магнитной проницаемости от пористости линейна. Не обнаружено зависимости магнитных свойств от наличия и типа жидкости, заполняющей пористую среду.
5. Варианты дальнейшего развития этих исследований изложены в превосходной книге [19].

Список литературы

1. V.Nettelblad, G.A.Niklasson. J.Phys. 1996, V.8, P.2781
2. R.Hilfer. Adv.Chem.Phys., 1996, V.92, N2, P.299
3. Рогов П.Я., Некрутман С.В., Лысов Г.В.Техника сверхвысокочастотного нагрева пищевых продуктов.-М.:Легкая промышленность, 1981.-200с
4. Адсорбция и пористость (ред. М.М.Дубинин, В.В.Серпинский).-М.:Наука, 1976.- 360с.
5. Бреховских Л.М. Волны в слоистых средах. -М.: Изд-во АН СССР, 1957.
6. Debye P. Polar Molecules. N.Y., The Chem. Catalogue Co., Inc., 1929, 220p.
7. Davidson D.W., Cole R.H. J.Chem.Phys., 1951, V.19, N12, P.1484.
8. Brot C. C.R. Acad.Sci. 1955, V.240, N20, P.1989.
9. Heston W.M., Franklin A.D., Hennelly E.J., Smyth C.P. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v.72, N8, p.3443.
10. Maxwell J.C. A Treatise in Electricity and Magnetism, 1954, V.1, 440p.
11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.. Теоретическая физика. Т.8. Электродинамика сплошных сред. -М: Наука, 1982.
12. R.Landauer. in "Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media", (Ed. J. C. Garland and D. B. Tanner), AIP conference proceedings No. 40, AIP, New York, 1978, p.2.
13. D.S.McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R.E. Newnham. J.Am.Ceram.Soc., 1990, V.73, N8, P.2187
14. W.E.Kenyon. J.Appl.Phys. 1984,V.55, N8, P.3153
15. O.Wiener. Physik. Z., 1904, B.5, S.332
16. O.Wiener. Abd. d. Liepz. Akad., 1912, B.32, S.53.
17. Челидзе Т.Л., Шилов В.Н.. //Электроповерхностные явления в дисперсных системах. - М.: Наука, 1972.

18. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д.. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. -Киев: Наукова Думка, 1977.-231с.
19. Chemistry Under Extreme and –NonClassical Conditions? Ed.by Rudi van Eldic and Colin D.Hubbard ,WILEY, N.Y. –Weinheim, 1996 , 555 p.

УДК 691.175.2+537.2+677.494.742.3

СОЗДАНИЕ АНТИСТАТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ВОЛОКОН И НИТЕЙ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЫ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Е.С. Цобкалло¹, О.А.Москалюк¹, В.Е. Юдин², А.С. Степашкина¹

¹Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

²Институт высокомолекулярных соединений РАН

Получены композиционные материалы в виде волокон и плёночных нитей на основе полипропилена и углеродных нановолокон. Исследованы электропроводящие свойства композиционных материалов в зависимости от концентрации наполнителя и степени ориентационной вытяжки. Обсуждается влияние ориентационных процессов, происходящих в полипропиленовой матрице, на электрическое сопротивление композиционных пленочных нитей и волокон, с целью получения текстильных материалов со стабильными антистатическими свойствами.

Полимерные материалы находят широкое применение и обеспечивают эффективность развития экономики и повышение конкурентоспособности продукции за счет замены дорогостоящих материалов, снижения материалоемкости, формирования прогрессивных технологий переработки материалов, создания новых поколений техники. Тем не менее, при производстве и эксплуатации изделий из полимеров приходится сталкиваться с проблемой накопления на их поверхности статического заряда, что вызывает ряд отрицательных последствий [1,2,3].

Существуют различные способы электростатической защиты полимерных материалов и изделий на их основе [3,4,5]. Однако эти методы или несовершенны (существенно ухудшают эксплуатационные характеристика материалов), или дорогостоящие. Одним из перспективных направлений для снижения сопротивления полимеров является введение в них электропроводящих наполнителей. В последнее время особое внимание исследователей привлекают новые углеродные наноматериалы (фуллерены, нанотрубки, нановолокна и др.), обладающие уникальными свойствами. Их использование позволяет придать полимерным материалам надежную и продолжительную антистатическую защиту. Поэтому неудивительно, что в науке о полимерах в последние годы на одно из первых мест выходит проблема создания полимерных композитных материалов (КМ), наполненных дисперсными наночастицами [6,7].

Электропроводность КМ в основном определяется электрическими свойствами наполнителей, их дисперсностью, структурой полимера и способом введения наполнителей в полимер [4,5]. Существенное влияние также оказывает технология переработки этих полимерных материалов в изделия. Основной технологической операцией при производстве синтетических волокон и нитей является их ориентационная вытяжка [5]. Применение ориентационной вытяжки для КМ может привести к удалению электропроводящих частиц друг от друга, что приведет к снижению проводимости итогового изделия по сравнению с исходной неориентированной структурой. Исследований в данной области в настоящий момент очень мало, хотя, разработка научных основ получения таких материалов позволяет значительно расширить области применения синтетических волокон и нитей и разнообразить их свойства.

Таким образом, целью данной работы было создание антистатических композиционных волокон и нитей на основе термопластичной матрицы и углеродных нановолокон, а так же исследование их структуры и электропроводящих свойств.

В данной работе в качестве термопластичной матрицы для КМ был выбран полипропилен (ПП) Бален 01270, который обладает достаточно высокими механическими свойствами, а также прост и экологичен в переработке. В качестве электропроводящего наполнителя использовались графитизированные углеродные нановолокна (УНВ) газофазного синтеза VGCF-H. Нановолокна представляют собой жесткие цилиндры диаметром 100 – 150 нм и характеризуются умеренным осевым отношением ~ 30.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выполнения поставленной цели была изготовлена серия образцов КМ в виде пленок и волокон на основе ПП с различными концентрациями УНВ. Приготовление образцов осуществлялось по расплавной технологии. Вначале проводилось диспергирование наполнителя в полимере с помощью лабораторного экструдера, затем происходило формование пленки или волокна в зависимости от формы установленной фильеры. Сразу после выхода из фильеры производилось быстрое охлаждение КМ. Затем охлажденный материал наматывался с постоянной скоростью на катушки приемного устройства. Диаметр неориентированного волокна составлял $d=100-600$ мкм. Ширина пленок составляла около 25 мм, толщина 20-100 мкм. Полученные пленки и волокна подвергались ориентационной вытяжке в восемь раз ($\lambda=8$) на специальном вытяжном устройстве. Таким образом, были получены ориентированные волокна ($d=150-200$ мкм) и пленочные нити (толщина - 20-40 мкм, ширина - 2,5 мм).

Для получения значений удельного электрического сопротивления (ρ_v) КМ были измерены вольт-амперные характеристики (ВАХ) образцов с использованием автоматизированной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124 на постоянном токе в диапазоне напряжений от -100В до +100В (с шагом 1 В).

Характер распределения частиц наполнителя в полимерной матрице изучался на основе микрофотографий поверхности сколов, полученных на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Supra-55 фирмы CarlZeiss.

Рентгеноструктурный анализ композиционных материалов проводился на установке SAXS NanoStar фирмы Bruker. Коллимация 3-точечная (одна за другой стоят 3 точечные щели). Диаметр исходного рентгеновского пучка составлял 300 мкм. Расстояние от образца до детектора было 3.05 см. В качестве эталона использовался корунд (Al_2O_3). Процесс съемки проводился в вакууме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из показателей электропроводящих свойств материалов является значение их удельного объемного электрического сопротивления. На рисунке 1 приведены графики зависимости ρ_v КМ от концентрации УНВ и степени ориентационной вытяжки.

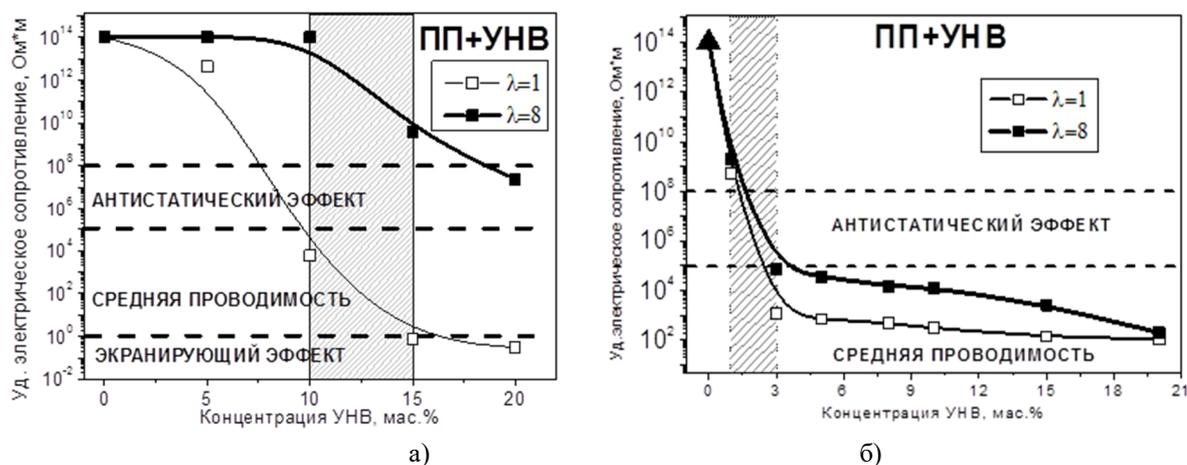


Рис.1. Изменение удельного объемного электрического сопротивления композиционного материала в зависимости от содержания углеродных нановолокон: а) пленки ($\lambda=1$) и пленочные нити ($\lambda=8$); б) – неориентированные ($\lambda=1$) и ориентированные ($\lambda=8$) волокна. Заштрихованная часть – область протекания электрического тока

Как видно из рис.1, изменение ρ_v от концентрации углеродного наполнителя носит пороговый характер. Порог протекания электрического тока для пленок (рис.1,а) расположен в интервале $K_{УНВ}=10-15\%$, а при степени наполнения равной 15% и более значение удельного объемного электрического сопротивления выходит в насыщение стремясь к уровню около $0,1$ Ом·м. В случае волокон (рис.1,б) порог протекания электрического тока расположен в интервале меньших концентраций по сравнению с пленками и составляет $K_{УНВ}=1-3$ мас.%. При $K_{УНВ}=5$ мас.% и более значение удельного объемного электрического сопротивления волокон выходит в насыщение, стремясь к уровню около 10^2 Ом·м.

Последующая ориентационная вытяжка оказывает различное влияние на значения электропроводности композиционных материалов, полученных в виде плёнок и волокон. Из графиков рис.1а видно, что при ориентационной вытяжке пленок сопротивление пленочных нитей повышается на 8-10 порядков, как в области пороговых концентраций, так и при максимальных концентрациях наполнителя. Так сопротивление ориентированных в восемь раз пленочных нитей составляет $4 \cdot 10^{10}$ Ом·м и $2,5 \cdot 10^9$ Ом·м для $K_{УНВ}=15$ и 20% соответственно (рис.1,а). В то же время при ориентации волокон (рис.1,б) ρ_v образцов в области порога протекания увеличивается всего на 2 порядка, а при максимальной концентрации наполнителя сопротивление почти не изменяется и равняется $\rho_v=1 \cdot 10^2$ Ом·м. Повышение сопротивления в процессе ориентации композиционных материалов объясняется тем, что при вытяжке происходит разрыв существовавших в невытянутом образце проводящих цепочек, полностью или частично направленных вдоль направления вытяжки. В то же время при этом происходит сближение УНВ в плоскости, перпендикулярной направлению вытяжки. Казалось бы, при этом должны образовываться новые цепочки, компенсирующие исчезновение разорванных. Однако углеродные наночастицы снижают подвижность молекул и микрофибрилл полипропилена, чем осложняют ориентационные процессы вблизи себя, в результате чего затрудняется перемещение частиц наполнителя близко друг к другу. Кроме того, УНВ покрыты тонким аморфным слоем полипропилена,

что также осложняет образование электрического контакта между проводящими частицами наполнителя [8]. Отметим, что полученные ориентированные волокна и пленочные нити (при концентрациях наполнителя после порога протекания) обладают значением электрического сопротивления достаточным для применения данных материалов в качестве антистатических.

Как было сказано выше, формование образцов в виде плёнок и волокон производилось с использованием фильер различной формы – щелевой или с круглой формой отверстия. Для пленок характерно хаотичное распределение наночастиц электропроводящего наполнителя (рис.2,а), что существенно снижает вероятность формирования перколяционного кластера в структуре ПП. В случае волокон за счет установления фильеры круглой формы диаметром меньшим, чем отверстие на выходе из микрокомпаундера, УНВ в процессе экструзии ориентируются преимущественно вдоль оси волокна, как показано на микрофотографии (рис. 2,б). Предварительная ориентация нановолокон в процессе экструзии композита приводит к увеличению проводящих контактов между частицами наполнителя, что вызывает сдвиг порога протекания электрического тока в сторону меньших концентраций наполнителя (1-3 мас.%) по сравнению с пленками.

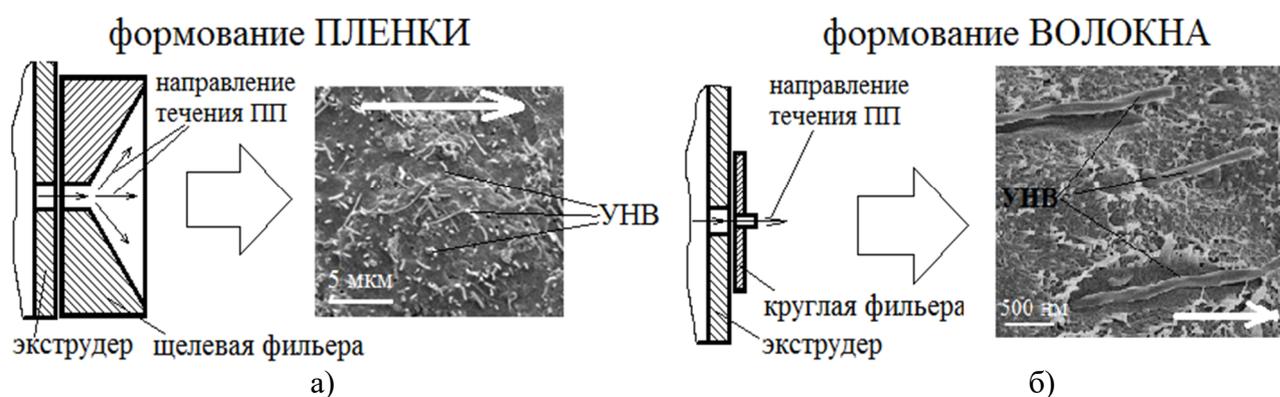


Рис. 2. Особенности технологии получения композиционной пленки (а) и волокна (б).
Направление экструзии указано белой стрелкой

Однако стоит отметить, что в случае композиционных волокон наблюдается не только ориентация частиц наполнителя вдоль оси волокна, но и ориентация структурных элементов полимерной матрицы, о чём свидетельствует ориентация кристаллических областей структуры ПП (рис. 3). Введение даже небольшого количества УНВ (3 мас.%) приводит к стягиванию рефлексов ПП в дуги (рис. 3,б), а при увеличении содержания наполнителя до 20 мас.% ориентация кристаллитов вдоль оси волокна увеличивается (рис. 3,в). Кроме того, появляются рефлексы (002) углерода в виде дуг, стянутых к экватору, что подтверждает результаты микроскопических исследований о наличии ориентации УНВ. Наиболее четко это наблюдается при значительном содержании УНВ (20%), в то время как небольшое количество наполнителя не позволяет проявиться рефлексу (002) на фоторентгенограмме ввиду его малой интенсивности. Предварительная ориентация УНВ и кристаллитов ПП в процессе формования композиционного волокна облегчает процесс ориентационной вытяжки волокна (при концентрациях наполнителя до 8-10 мас.%), что приводит к улучшению их механических свойств по сравнению с ненаполненной ПП матрицей [12].

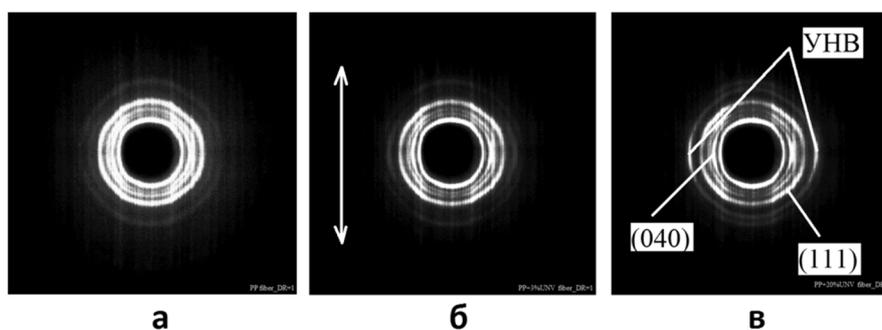


Рис. 3. Фоторентгенограммы неориентированных волокон ПП (а) и волокон, содержащих 3 и 20 мас.% УНВ (б, в). Направление экструзии указано стрелкой

Таким образом, получены антистатические композиционные волокна и пленки на основе полипропилена и углеродных нановолокон. Показано, что на электропроводящие свойства композита оказывает существенное влияние не только концентрация наполнителя, но и технология получения образцов (формование через щелевую фильеру или с отверстием круглой формы). Это также сказывается и на процессе ориентационной вытяжке, необходимой технологической операции при получении волокон и нитей.

Выводы:

1. Получены композиционные волокна и пленочные нити, обладающие антистатическими свойствами;
2. Измерено электрическое сопротивление синтетических пленок и волокон с различными концентрациями углеродных нановолокон и степенью ориентационной вытяжки;
3. Показано, что изменение электрического сопротивления от концентрации углеродного наполнителя носит пороговый характер. Порог протекания электрического тока для пленок составляет 10-15 мас.%, а для волокон – 1-3 мас.%;
4. Показано, что ориентационная вытяжка приводит к увеличению электрического сопротивления пленочных нитей на 8-10 порядков, а в случае волокон – на 1-2 порядка, при этом значения сопротивления композитов остаются на уровне антистатических материалов (10^5 - 10^8 Ом·м);
5. Выявлено, что на значение пороговых концентраций наполнителя существенное влияние оказывает технология формования композита в виде пленки или волокна;
6. Установлено, что в процессе формования композиционного волокна происходит фильерная ориентация структурных элементов полимерной матрицы и ориентация углеродных нановолокон вдоль оси волокна.

Список литературы

1. Исаева В.А., Айзенштейн Э.М., Соболева О.Н. Производство и потребление полипропиленовых волокон и нитей в мире // Химические волокна. - 1997. - № 5. - С. 3-13.
2. Лагунова В. Н., Василенок Ю. И. //Статическое электричество в полимерах. Л. : Химия, 1968. - С. 78.
3. Крикоров В.С. Электропроводящие полимерные материалы / В.С. Крикоров, Л.А. Колмакова. М. : Энергоатомиздат, 1984. -176 с.
4. Василенок Ю.И. Предупреждение статической электризации полимеров / Ю.И. Василенок. Л. : Химия, 1981. - 208 с.
5. Гуль В.Е. Электропроводящие полимерные композиции / В.Е. Гуль, Л.З. Шенфиль. М.: Химия, 1984. - 240 с.
6. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов: учеб. пособие / В.Г. Шевченко. - М. : Московский государственный университет имени

- М.В.Ломоносова, 2010. - 98 с.
7. Tibbetts G.G., Mc Hugh J.J. Mechanical properties of vapor-grown carbon fiber composites with thermoplastic matrices // J. of Mater. Research. - 1999. V. 14. - № 7. - P. 2871-2880. .
 8. Цобкалло Е.С., Баланёв А.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. Влияние ориентационной вытяжки на физико-механические свойства полипропиленовых пленочных нитей, наполненных наночастицами технического углерода. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. 2010. №4. С. 25-29.
 9. Москалюк О.А., Алешин А.Н., Цобкалло Е.С., Крестинин А.В., Юдин В.Е. Электропроводность полипропиленовых волокон с дисперсными углеродными наполнителями. // Физика твердого тела. 2012.- Т. 54, вып. 10: С.1994-1998.
 10. Цобкалло Е.С., Баланев А.С., Юдин В.Е., Галюков О.В., Москалюк О.А. Влияние типа углеродного нанонаполнителя на электропроводящие свойства композиционного материала, полученного на основе полипропиленовой матрицы // Сборник научных трудов V Международной научно-технической конференции "Электрическая изоляция - 2010". СПб, 2010. - С. 123-125.
 11. Цобкалло Е.С., Юдин В.Е., Москалюк О.А. Влияние углеродных наночастиц полимерного электропроводящего материала на значения модуля упругости, определённого различными методами // Дизайн. Материалы. Технология. 2012. №5 (25). С. 98-103.
 12. Москалюк О.А., Цобкалло Е.С., Юдин В.Е. Антистатические полипропиленовые волокна, содержащие углеродные нанонаполнители, с улучшенными механическими свойствами. // Сб. тезисов докл. VII Всероссийской олимпиады и семинара с междунар. участием. «Наноструктурные, волокнистые и композиционные материалы». СПб. Май. 2012. С. 19.

УДК 530.145

МОДЕЛЬНЫЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ПОЛИМЕРНЫМИ МОЛЕКУЛАМИ В ВОЛОКНАХ ТИПА АРМОС

И.А. Абронин¹, А.В. Бандуркин², В.А. Ракитина², М.В. Шаблыгин²

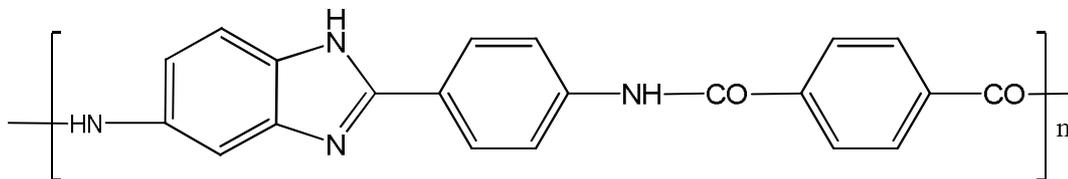
¹Московский государственный машиностроительный университет «МАМИ»

²Московский государственный университет дизайна и технологии

АРМОС - это параарамидное волокно технического назначения со сверхвысокими механическими и термическими характеристиками. Среди новых видов химических волокон технического назначения параарамидные волокна обладают значительно более высокими механическими и термическими свойствами по сравнению с традиционными видами волокон и нитей на основе гидратцеллюлозы, полиэтилентерефталата и алифатических полиамидов. Известные параарамидные волокна терлон (Россия), кевлар (США), тварон (Нидерланды) получают на основе гомополимера и сополимеров полипарафенилтерефталамида (ПФТА). Их свойства примерно идентичны. Параарамидные волокна типа АРМОС, формируемые из ароматических полиамидов и сополиамидов с гетероциклами в цепи, отличаются менее жесткой структурой, но более

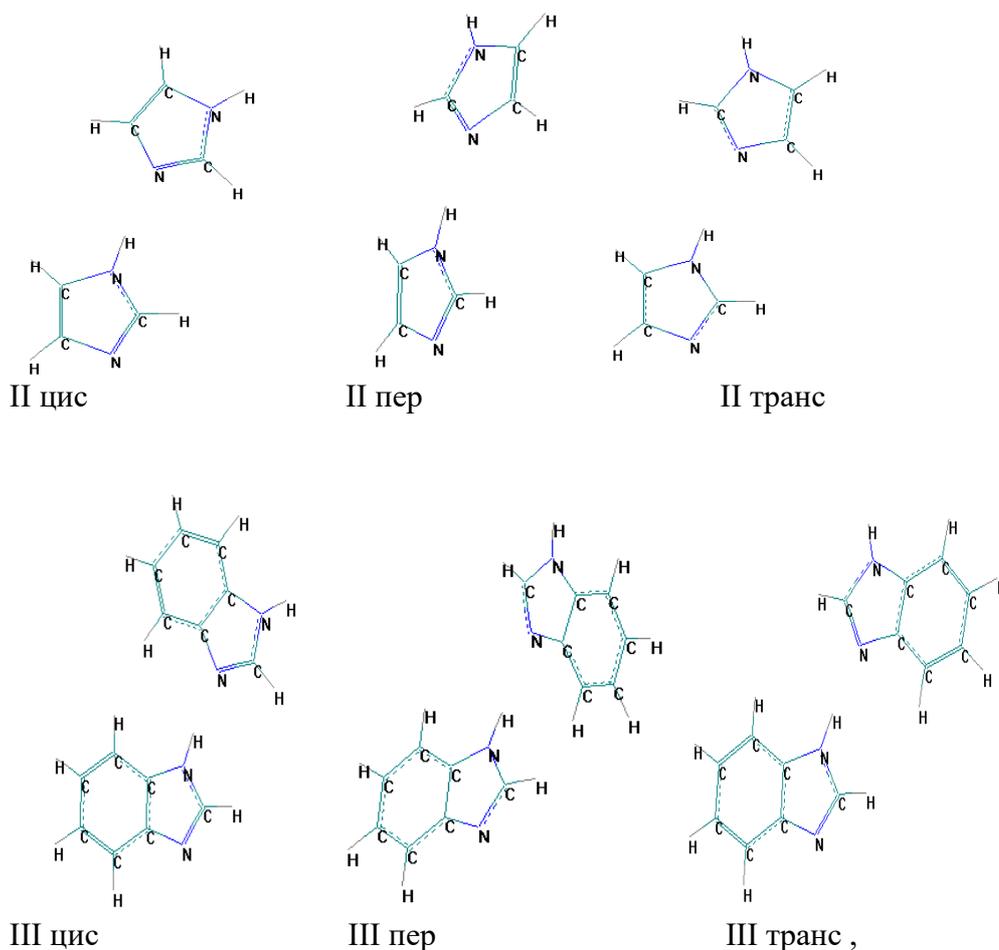
высокими механическими свойствами. Принципы и процессы получения параарамидных волокон рассмотрены в ряде литературных источников .

На молекулярном уровне волокно представляет собой гетероциклический парасополиамид (нерегулярный сополимер), имеющий полярные группы: $-\text{CONH}-$; $=\text{N}-$. Статистический сегмент составляет 20-40 нм.



Структура I

Надмолекулярный уровень характеризуется фибриллярной структурой с вытянутыми цепями; возможно появление водородных связей между имидазольными и амидными группировками [1, 2]. Второй вариант – водородная связь только между имидазольными фрагментами, которые до сих пор в литературе не обсуждались.



а также их соответствующих мономеров (моно)

В настоящей работе неэмпирическими квантово-химическими методами с полной оптимизацией геометрических параметров в базе 3-21 и уточнением энергетических характеристик E_{tot} в базисе 6-311**/MP2 (3-21/6-311**/MP2) проведены расчеты энергий водородных связей приведенных в них димеров и мономеров (цис, транс, пер), которые отличаются углом поворота молекулярных плоскостей в них на 0° , 90° и 180° , соответственно. Результаты расчетов по энергиям водородных связей для различного взаимоположения имидазольных фрагментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Энергии водородных связей между имидазольными фрагментами в структурах II-III в зависимости от их положения (ккал/моль).

Структура				
II	транс	22,85	6,69	8,59
	пер	23,52	22,38	14,38
	цис	22,88	6,51	8,41
III	транс	10,52	6,00	10,24
	пер	11,59	7,63	12,33
	цис	11,32	6,11	11,13

Из полученных результатов следует, что водородные связи между имидазольными фрагментами полимерных волокон типа АРМОС могут вносить существенный вклад в их стабильность и механическую прочность.

Список литературы:

1. Рао Дж. Электронные спектры в химии. - М.: Мир, 1964. - 364с.
2. Штерн Дж., Томсон К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. - М.: Мир, 1974. - 300с.

УДК 539.194.04

ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММЫ ПО КВАНТОВЫМ СОСТОЯНИЯМ ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ АСИММЕТРИЧНОГО ВОЛЧКА

Е.А. Кухтина, В.Н. Виноградова, А.А. Виноградов, М.И. Годнева
Ивановская государственная текстильная академия

Вычисление термодинамических функций молекул с внутренним вращением (ВВ) представляет интерес при решении ряда спектроскопических задач, при количественной оценке параметров химических реакций и химических равновесий, при изучении межатомного и межмолекулярного взаимодействия и объяснении процессов в полимерах, а также для решения ряда теоретических и практических задач.

Термодинамические свойства молекул рассчитываются методами статистической физики и квантовой механики [1] в предположении о разделении различных видов движения молекулы и последующего суммирования вкладов поступательного, колебательного и вращательного движений.

Внутреннее вращение как существенно ангармоническое движение рассматривается обычно отдельно от колебаний и общего вращения молекулы. Однако точное отделение ВВ от внешнего для большинства молекул затруднено, за исключением случая молекул с симметричными волчками и косинусоидальной формой потенциального барьера. Правда, в работе [2] был предложен метод решения задачи о вкладе ВВ в статистическую сумму молекул с одним и двумя симметричными волчками для произвольной формы потенциального барьера.

При рассмотрении асимметричных волчков авторами использовались различные приближенные методы, основанные, как правило, на предположении о слабой асимметрии волчка. Для практического вычисления термодинамических функций ранее были составлены таблицы поправок на заторможенность вращения [3], в которых волчок предполагался симметричным, а потенциальная энергия $V(\tau)$, зависящая от угла поворота τ друг относительно друга двух частей молекулы, была взята в простейшей форме

$$V(\tau) = \frac{V_0}{2}(1 - \cos m\tau), \text{ где } m - \text{число, зависящее от симметрии молекулы.}$$

Для многоатомных молекул и полимерных соединений расчет термодинамических функций затруднен из-за отсутствия достаточно надежных подходов к оценке их структуры и молекулярных постоянных, что особенно существенно при определении вклада в термодинамические функции заторможенного ВВ. Однако в последние годы появились исследования (см., напр., [4,5]), в которых применение квантово-механических методов позволило рассчитать потенциальные барьеры и геометрию исследуемых молекул и оценить вклад внутреннего вращения.

В работе [6] сделана попытка применить метод численного суммирования при определении суммы по квантовым состояниям одного волчка. Предложенный метод сопоставляется с приближением Вигнера-Кирквуда, с помощью которого сумма по состояниям волчка преобразуется в интеграл по классическому фазовому пространству с добавлением квантовых поправок в виде ряда по степеням \hbar .

В связи со сказанным, представляет интерес провести квантово-механические расчеты вклада ВВ в статистическую сумму молекул с асимметричными вращающимися группами. В данной работе мы ограничимся случаем молекул с одним асимметричным волчком.

Как известно [1], в основе вычисления термодинамических функций лежит расчет суммы по состояниям системы или статистической суммы Q . Она устанавливает связь свободной энергии, а следовательно, и всех остальных термодинамических функций, с энергией ϵ_i допустимых микросостояний системы и зависит от этой энергии:

$$Q = \sum_n e^{-\epsilon_i / kT},$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Следуя общепринятым допущениям, энергия молекулы представляется как сумма электронной энергии $\epsilon_{эл}$, энергии колебаний ядер $\epsilon_{кол}$ и энергии вращения $\epsilon_{вр}$, а сумма по состояниям записывается в виде

$$Q = Q_{эл} \cdot Q_{кол} \cdot Q_{вр}.$$

Для молекул с ВВ нами в [7] была построена такая система координат, в которой общее вращение молекулы отделялось от ВВ. В этой системе

$$Q_{\text{вр}} = Q_{\text{ж.в}} + Q_{\text{ВВ}},$$

где $Q_{\text{ж.в}}$ – сумма по состояниям жесткой молекулы,
 $Q_{\text{ВВ}}$ – сумма по квантовым состояниям ВВ волчка.

Определение статистической суммы $Q_{\text{ВВ}}$ требует знания торсионных уровней энергии молекулы. Для их расчета был применен разработанный нами ранее метод решения квантово-механической задачи для асимметрично-асимметричных молекул с одним и двумя волчками при произвольной форме потенциального барьера [7-8]. Для решения уравнения Шредингера использовался вариационный метод, а волновые функции были представлены суммами рядов Фурье. Системы энергетических уровней ВВ, рассчитываемые по этой методике, позволяют применить метод непосредственного численного суммирования для нахождения суммы $Q_{\text{ВВ}}$ по квантовым состояниям ВВ.

При определении $Q_{\text{ВВ}}$ этим методом возникает необходимость в оценке точности, с которой целесообразен расчет статистической суммы для каждой конкретной молекулы и при каждой конкретной температуре. Чтобы определить номер слагаемого n^* , которым можно ограничить суммирование, введем обозначение $t_i = \frac{\varepsilon_i}{kT}$ и представим $Q_{\text{ВВ}}$ в виде двух

слагаемых

$$Q_{\text{ВВ}} = \sum_{i=1}^{n^*} e^{-t_i} + \sum_{j=n^*+1}^{\infty} e^{-t_j}.$$

Обозначим $R = \sum_{j=n^*+1}^{\infty} e^{-t_j}$, назовем R остаточным членом и оценим его величину. С

этой целью проанализируем для каждой рассматриваемой молекулы массив рассчитанных торсионных уровней энергии, расположенных в порядке возрастания. Можно заметить, что при достаточно больших номерах j разность энергии двух соседних уровней оказывается

существенно больше kT , т.е. $t_{j+1} - t_j = \frac{\varepsilon_{j+1} - \varepsilon_j}{kT} > 1$.

Поэтому можно записать, что при $j = n^*$

$$R < \int_{t_{(n^*+1)} - 1}^{\infty} e^{-t} dt.$$

Вычисляя этот интеграл, получим оценку остаточного члена:

$$R < \frac{e}{e^{t_{(n^*+1)}}}. \quad (1)$$

В формулы для термодинамических функций кроме статистической суммы $Q_{\text{ВВ}}$ входят первая и вторая производные $\frac{d \ln Q_{\text{ВВ}}}{dT}$ и $\frac{d^2 \ln Q_{\text{ВВ}}}{dT^2}$, для которых пределы суммирования определяются по аналогичной методике.

Метод численного суммирования был применен нами к расчету статистических сумм $Q_{\text{ВВ}}$ молекул C_2H_6 , H_2O_2 , $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$.

Торсионные уровни энергии, которые здесь не приводятся, были вычислены по структурным параметрам и потенциальным функциям $V(\tau)$ этих молекул, взятым из работ [9-10]. Молекулы этана и перекиси водорода использовались в качестве тестовых с тем, чтобы убедиться в достоверности полученных результатов путем сравнения их с литературными данными.

Анализ системы торсионных уровней энергии молекулы C_2H_6 позволяет определить порядковый номер слагаемого n^* , на котором с достаточной точностью можно закончить суммирование. Оказалось, что при $T = 300 \text{ K}$ n^* можно принять равным 18.

Действительно, при $n^* = 18$ $t_{n^*+1} = t_{19} = \frac{\varepsilon_{19}}{kT}$.

По нашим расчетам $\varepsilon_{19} = 8175 \text{ см}^{-1}$, $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 300 \text{ Дж} = 208,44 \text{ см}^{-1}$ и $t_{19} = \frac{8175}{208,44} \approx 39$.

По формуле (1) оценим остаточный член:

$$R < \frac{e}{e^{t(n^*+1)}} = e^{1-t_{19}} = e^{1-39} = e^{-38}; R < 1,15 \cdot 10^{-17}.$$

Остаточный член при $n^* = 18$ оказывается пренебрежимо малым. Заметим, что при более высоких температурах достаточная точность вычисления статистической суммы обеспечивается другим и гораздо большим числом слагаемых.

С помощью разработанной программы расчета вклада ВВ в термодинамические функции при $n^* = 18$ была получена статистическая сумма $Q_{ВВ} = \sum_{i=1}^{n^*} e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$, которая оказалась равной для этана $Q_{ВВ} = 0,69857$, а также рассчитан вклад ВВ в энтропию по формуле:

$$S_{ВВ} = -kT \ln Q_{ВВ} + kT \frac{d \ln Q_{ВВ}}{dT} \quad (2)$$

и в свободную энергию $F_{ВВ}$

$$F_{ВВ} = -kT \ln Q_{ВВ} - E_0, \quad (3)$$

где E_0 – нулевая энергия, т.е. энергия нижнего торсионного уровня молекулы.

Полученные данные занесены в первый столбец табл. 1. В двух других столбцах приведены результаты расчетов этих и связанных с ними величин, выполненные интерполированием таблиц Питцера [3,1] и методом, предложенным автором работы [2]. Однако для сопоставления численных значений величин нам пришлось провести некоторые дополнительные расчеты.

Во-первых, методом численного суммирования мы рассчитали сумму $Q_{св}$ по состояниям свободного вращения этой молекулы, положив $V(\tau) = 0$. Аналогичный расчет проведен по хорошо известной классической формуле [1] для свободного вращения волчка и получено хорошее согласие результатов (см. табл.1).

Во-вторых, по найденной величине $Q_{св}$ мы рассчитали свободную энергию при $V(\tau) = 0$

$$F_{св} = -kT \ln Q_{св}$$

и отношение $\frac{F_{ВВ} - F_{св}}{T}$, где $T = 300\text{К}$, а $F_{ВВ} - F_{св}$ – разность свободных энергий

заторможенного и свободного вращения, и получили значение, близкое к значениям этого отношения, приведенным в [2] и полученным с помощью таблиц [3].

В-третьих, численные значения отношения $\frac{F_{ВВ} - F_{св}}{T}$ из [1] и [2] были использованы для вычисления статистической суммы $Q_{ВВ}$ и сравнения с нашим расчетом (первая строка табл.1).

Наконец, мы воспользовались значением энтропии $S_{св}$ свободного вращения волчка, вычисленным в [1], и разностью $S_{св} - S_{ВВ}$ из [3] и [2] и рассчитали по этим данным вклад ВВ в энтропию этана (вторая строка табл. 1).

Анализ табл. 1 показывает удовлетворительное согласие всех вычисленных нами величин с расчетами других авторов.

Таблица 1

Вклад ВВ в статистическую сумму и некоторые термодинамические функции этана (T = 300 К)

	Наш расчет	[1]	[2]
Q_{BB}	0,698	0,631	0,626
S_{BB} $cm^{-1}K^{-1}$	0,613	0,612	0,605
F_{BB} cm^{-1}	-69,862	-71,328	-70,279
$S_{св}-S_{BB}$ $cm^{-1}K^{-1}$	-	0,402	0,409
$Q_{св}$	2,665	2,638	2,638
$S_{св}$ $cm^{-1}K^{-1}$	-	1,014	1,014
$\frac{F_{BB} - F_{св}}{T}$ $cm^{-1}K^{-1}$	3,663	3,548	3,577
$F_{св}$ cm^{-1}	-204,279	-201,331	-201,331

Перейдем теперь к рассмотрению асимметричных волчков и оценим сначала методом численного суммирования вклад ВВ в статистическую сумму молекулы H_2O_2 .

Для этого были выполнены два варианта расчетов торсионных энергетических уровней этой молекулы по данным [11] и [12] и по ним определено максимальное число слагаемых n^* , которое обеспечило достаточную точность при вычислении статистической суммы Q_{BB} . Оказалось, что при $n^* = 20$ остаточный член $R \sim 2,5 \cdot 10^{-10}$. Остаточный член при определении производной $\frac{d \ln Q_{BB}}{dT}$ также достаточно мал и имеет порядок $6 \cdot 10^{-9}$.

Рассчитанные при $n^* = 20$ значения статистической суммы Q_{BB} этой молекулы, энтропии S_{BB} (формула (2)) и свободной энергии F_{BB} (формула(3)) приведены в первых столбцах табл.2.

Таблица 2

Вклад ВВ в статистическую сумму Q_{BB} , энтропию S_{BB} и свободную энергию F_{BB} молекул H_2O_2 , CH_2Cl-CH_2Cl , $C_2H_2O_2$ и CH_2F

Молекула Величина	H_2O_2 ,		CH_2Cl-CH_2Cl	$C_2H_2O_2$	CH_2F-CH_2F
	[11]	[12]			
Q_{BB}	1,053	1,123	2,361	0,016	4,794
S_{BB} $cm^{-1}K^{-1}$	0,904	0,930	1,653	1,653	1,846
F_{BB} cm^{-1}	-185,751	-192,113	-238,255	-325,965	-390,572

Сравним полученную нами статистическую сумму Q_{BB} с данными работы [11], в которой приведены значения $\ln Q_{BB}$, найденные по таблицам [3], рассчитанные в работе [13] и вычисленные по методу, предложенному автором [11]. Эти данные вместе с нашим расчетом представлены в табл.3.

Значение $\ln Q_{\text{ВВ}}$ и $Q_{\text{ВВ}}$ молекулы H_2O_2 , рассчитанные различными методами при $T = 300 \text{ К}$

	[3]	[13]	[11]	Наш расчет	
				[11]	[13]
$\ln Q_{\text{ВВ}}$	0,821	0,923	0,919	0,891	0,922
$Q_{\text{ВВ}}$	2,273	2,517	2,507	2,438	2,514

Примечание к табл.3. В [11] в отличие от наших расчетов при определении $Q_{\text{ВВ}}$ перекиси водорода методом суммирования нижний уровень энергии принимался за нулевой. Поэтому для сопоставления с [11] численные значения $Q_{\text{ВВ}}$ этой молекулы из табл.2 умножались на $\frac{\varepsilon_0}{kT}$.

Из табл. 3 видно, что наибольшие расхождения, как и следовало ожидать, имеют место с величиной $\ln Q_{\text{ВВ}}$, найденной по таблицам [3], которые составлены для симметричных волчков. По-видимому, часто используемое допущение о слабой асимметрии молекулы H_2O_2 является достаточно грубым. Наилучшее совпадение $\ln Q_{\text{ВВ}}$ наблюдается с значением, полученным в работе [13], в которой уровни энергии ВВ аппроксимировались тремя различными приближенными выражениями. Расхождение в значениях $\ln Q_{\text{ВВ}}$, рассчитанных в [11] и нами по данным [11], составляет немного более 3%.

Проведенное рассмотрение показывает целесообразность применения метода численного суммирования к расчету вклада ВВ в статистическую сумму и термодинамические функции других молекул класса асимметрично-асимметричных волчков. Результаты нашего расчета $Q_{\text{ВВ}}$, $S_{\text{ВВ}}$ и $F_{\text{ВВ}}$ молекул $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ и $\text{CH}_2\text{F}-\text{CH}_2\text{F}$ представлены в табл.2.

Литература

1. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. – М.: ГИТТЛ, 1956. – 420с.
2. Зайцев А.А. //Ж. физ. химии. – 1962. –Т.36. – С.1496 -1502.
3. Pitzer K.S., Gwinn W.D. // J. Chem. Phys. – 1942. – V.10. – P.428-440.
4. Туоровцев В.В., Орлов Ю.Д. //Ж. общей химии. – 2010. –Т.80. –вып.4. - С.588 -593.
5. Годунов И.А. и др. //Ж. физ. химии. – 1991. –Т.65. – С.3254 -3259.
6. Стрекалов М.Л. //Ж. хим. физики. – 2010. –Т.29. – С.27 -32.
7. Виноградов А.А., Виноградова В.Н. //Известия вузов. Физика. – 1995. – №10. – С.81 - 88.
8. Кухтина Е.А. и др./Ивановская государственная текстильная академии. – Иваново, 2003. – Деп. в ВИНТИ №2318-В2003.
9. Внутреннее вращение молекул / Под ред. В. Дж.Орвилл-Томаса. – М.: Мир, 1977. – 510с.
10. Gut M.I. Rotation- interne rotation von molekuelen des typus $\text{CH}_2\text{F}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{F}$. Mikrowellen-spectroskopie mit Lichtmodulation-Zuerich: Eidgenosschen technischen Hochschule. – 1978. – 140р.
11. Пржевальский И.Н. Молекулярные постоянные и термодинамические свойства газообразной перекиси водорода и ее дейтерозамещенных. Дис...канд.техн.наук – Л.:ГИПХ, 1980. – 161с.
12. Hunt R.H and et. // J. Chem. Phys. – 1965. – V.42. – P.1931-1946.
13. Путкова В.К., Годнев И.Н. //Ж. физ. химии. – 1967. –Т.41. –№10. - С.2689 -2692.

ПРОБЛЕМЫ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ

Н.П. Пророкова

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

Первые работы, посвященные замене нефтяного сырья для производства полимеров на биологическое, относятся к 30-м годам XX века, когда известный американский промышленник Генри Форд инициировал исследования возможности использования пластиков на основе соевых культур для комплектующих своих автомобилей. Однако эти эксперименты с биоразлагаемыми полимерами оказались неудачными, и проект был закрыт.

Новым толчком к развитию биополимеров явились обнародованные в 1956 году прогнозы американского геофизика М.К. Хуберта о грядущем истощении мировых запасов нефти и газа. Хуберту удалось довольно точно предсказать, что пик американских нефтяных поставок придется на 1970 год с последующим спадом и кризисом. Нефтяной кризис, действительно разразившийся в США в середине 70-ых, заставил многих поверить прогнозам Хуберта. Его последователи, обновив данные, объявили, что уже к 2010 году половина мировых залежей нефти будет истощена. Однако, несмотря на то, что проблема расходования нефтяных запасов является действительно актуальной, к прогнозам Хуберта многие серьезные аналитики относятся довольно скептически, заявляя о том, что даже разведанных на сегодняшний момент запасов нефти хватит на несколько сотен лет.

На настоящем этапе наиболее важной причиной для активизации замены обычных пластиков на биоразлагаемые является быстро ухудшающаяся экологическая ситуация. На конец двадцатого столетия производство синтетических пластмасс в мире достигло 130 млн.т / год. Ежегодно в мире около 0,15 млрд. т пластиков оказываются в потоке твердых отходов (и эта цифра будет только расти), которые длительно разлагаются в природных условиях, загрязняя окружающую среду и оказывая вредное влияние на организм человека и природу в целом [1,2]. Только по данным статистики, население Китая в день использует около 3 млрд. полимерных пакетов, большинство из которых выбрасывается после использования и создает «пробки» в городской канализации и дренажных системах городов. Иногда это приводит к настоящим наводнениям в отдельных городских районах в дождливые дни. Вопрос: что делать с пластмассовым мусором – становится глобальной экологической проблемой.

В настоящее время для очистки окружающей среды от пластмассовых отходов активно разрабатываются два основных подхода [3-6]:

- захоронение (хранение отходов на свалках);
- утилизация.

Захоронение пластмассовых отходов – это бомба замедленного действия и перекладывание сегодняшних проблем на плечи будущих поколений.

Более щадящим приемом является утилизация, которую можно разделить на ряд главных направлений:

- сжигание;
- пиролиз;
- рециклизация – переработка.

Однако как сжигание, так и пиролиз отходов пластмасс кардинально не улучшают экологическую обстановку. Повторная переработка в определенной степени решает этот вопрос, но и здесь требуются значительные трудовые и энергетические затраты: отбор из бытового мусора пластической тары и упаковки, разделение по виду пластиков, мойка, сушка, измельчение и только затем переработка в конечное изделие.

Даже если допустить, что значительная часть тары и упаковки будет использована вторично, возникает вопрос, какая кратность переработки является допустимой, после чего все же наступит время захоронения или, если возможно, сжигания; в любом случае обострение экологической обстановки в окружающем мире нарастает [7].

Серьезной подвижкой в решении экологической проблемы свалок могло бы быть развитие производства пластиков, обладающих способностью к ускоренному разложению в природных условиях. Если проводимые ранее исследования были направлены в основном на создание пластиков, устойчивых к воздействию факторов окружающей среды, то в настоящее время возник новый подход к разработке пластиков, основанный на сохранении их эксплуатационных характеристик только в течение периода использования.

В настоящее время наметились четыре основных пути решения проблемы свалок [3-6]:

1. Совершенствование различных методов утилизации мусора (начиная от простых и заканчивая производством биополимеров из отходов);

2. Разработка и организация массового производства полностью биоразлагаемых полимерных материалов из растительного сырья (крахмала кукурузы и других растений) и нефтепродуктов;

3. Модификация серийных крупнотоннажных полимеров (полиэтилена, полипропилена, полиэфира, полистирола и др.) с помощью специальных добавок, которые позволяют создать оксобиоразлагаемые полимерные материалы, разрушающиеся в различных природных условиях в десятки раз быстрее по сравнению с естественным старением традиционных полимерных материалов и пластиков;

4. Селекция специальных штаммов микроорганизмов, способных осуществлять деструкцию полимерных материалов и пластиков. Пока это направление увенчалось успехом только в отношении полимерных материалов, получаемых из биосырья, и поливинилового спирта.

Развитие каждого из этих направлений имеет свои серьезные достоинства и недостатки, однако наиболее кардинальными и реально достижимыми можно считать развитие технологий производства полностью биоразлагаемых полимеров и пластиков на основе растительного сырья и нефтепродуктов [6, 8-15].

Биополимеры и биопластики (материалы, состоящие преимущественно из биополимеров) отличаются от остальных пластиков способностью подвергаться биоразложению.

Биоразложение или биотическое разложение – это процесс, в результате которого полимерный материал разлагается под действием биотических компонентов (живых организмов). Микроорганизмы (бактерии, грибы, водоросли) используют полимеры как источник органических соединений (простые моносахариды, аминокислоты и т.д.) и источник энергии. Другими словами, биоразлагаемые полимеры представляют собой «пищу» для микроорганизмов. Под действием внутриклеточных и внеклеточных ферментов (эндо- и экзоэнзимов) полимер подвергается химическим реакциям. В результате этих реакций происходит расщепление полимерной цепочки, увеличивается число небольших по размеру молекул, которые, участвуя в метаболических клеточных процессах, распадаются на воду, диоксид углерода и другие продукты биотического разложения и приводят к высвобождению энергии. Продукты разложения не являются токсическими и встречаются повсеместно в природе и в живых организмах. Таким образом, **биотическое разложение превращает искусственные материалы, такие как пластики, в природные компоненты.** Процесс, в результате которого органическое вещество, например полимер, превращается в неорганическое вещество (CO_2), называется **минерализацией**. На процесс биоразложения оказывают влияние многие факторы: строение полимерной цепочки, ферменты, участвующие в процессе, условия реакций.

Способность к биологическому разложению, прежде всего, обусловлена размером макромолекул: **полимеры с большой молекулярной массой устойчивы к воздействию микроорганизмов**. Чтобы ускорить разложение такого материала, необходимо добиваться снижения массы и размеров молекул с помощью термического и фотоокисления, механической деградации и т. д. Молекулы с низкой молекулярной массой усваиваются легче. Также более быстрому биологическому разложению подвергаются полимеры, содержащие заместители, связи, легко поддающиеся гидролизу. Скорость разложения зависит и от кристаллической структуры полимера. Устойчивость традиционных полимеров к биологическому разложению связана именно с плотностью кристаллической структуры и большими размерами макромолекул. Аморфные материалы более доступны для проникновения ферментов и воды, которая вызывает набухание. В наибольшей мере разложению подвержены полимеры, полученные из натурального сырья. При деструкции смешанных материалов разложение начинается с натурального компонента, который разлагается полностью и тем самым разрушает всю структуру. Однако при этом неизбежно встает вопрос о синтетическом остатке.

Установлено, что в основе процесса биоразложения лежат химические реакции, условно разделяющиеся на две группы: **реакции, основывающиеся на окислении и реакции, основывающиеся на гидролизе**. Эти реакции могут протекать одновременно, а могут и последовательно. Разложение полимеров, получаемых в результате реакции конденсации (полиэфиры, полиамиды и т.д.), происходит посредством гидролиза, в то время как полимеры, главная полимерная цепь которых составлена только из атомов углерода (например, поливиниловый спирт, лигнин), разлагаются в результате реакций окисления, за которыми могут следовать реакции гидролиза продуктов окисления.

На макроскопическом уровне разложение полимера обнаруживается по изменению и ухудшению основных свойств материала. Эти изменения, в основном, являются следствием уменьшения длины полимерных цепочек, которые и определяют свойства полимера и пластика. Разложение начинается с **фрагментации**, когда полимер, в результате воздействия биотических или абиотических факторов, подвергается химическому расчленению, приводящему к механическому **расщеплению полимера на фрагменты**.

Деградация полимера происходит под воздействием как «неживых», абиотических (УФ-излучение, тепло, вода), так и «живых», биотических (ферменты, микроорганизмы) факторов окружающей среды. По-другому эти факторы можно подразделить на:

- химические (кислород, воздух, вода);
- физические (солнечный свет, тепло);
- биологические (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые).

Эти факторы действуют синергически, что, в конечном счете, и приводит к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращению их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе.

Продуцируемые микроорганизмами **ферменты играют роль катализаторов**, облегчающих распад главной цепи полимеров. В ходе эволюции возникли специфические ферменты, разрушающие природные высокомолекулярные соединения, действующие, например, на целлюлозу, белки и другие природные биополимеры. Ферменты, способные вызвать деструкцию синтетических полимеров, таких, как, например, полиолефины, поливиниловый спирт, в природе отсутствуют.

На следующем этапе происходит **минерализация** продуктов расщепления микроорганизмами. Данный этап является обязательным и свидетельствует о биоразложении, так как фрагменты полимеров превращаются в конечные продукты под действием микроорганизмов. Существуют и другие случаи (например, **оксоразлагаемые полимеры**), когда материал подвергается **быстрой фрагментации под действием тепла и**

УФ-излучения, но этап минерализации протекает очень медленно, ввиду того, что инертные микрочастицы пластика являются малочувствительными к биоразложению.

Конечный этап биоразложения определяется **уровнем минерализации**. Существуют различные микроорганизмы, способные разлагать полимеры биологическим путем. Они сильно отличаются между собой, проявляя активность в различных условиях (влажность, pH, температура, наличие минералов и т.д.), и потому, в зависимости от используемых энзиматических систем, является возможным расщепить молекулы различной структуры. **Именно условия определяют то, что микроорганизмы могут расщепить.**

В связи с этим возникает важный вопрос: в течение какого периода времени должно проходить биоразложение для того, чтобы оно имело практическое значение?

В целом, можно утверждать, что любой органический материал, включая традиционные пластики, рано или поздно разложится механически или химически под действием факторов окружающей среды и микроорганизмов. Другое дело, что на это потребуется длительный период времени. Потому **очень важно знать точные скорости процессов разложения и минерализации.**

Скорость процесса биоразложения играет ключевую роль для **компостируемого пластика**. В течение периода компостирования, длящегося несколько недель, традиционные пластики остаются без изменений – до тех пор, пока не будут удалены с компоста, они будут оставаться в природных условиях в неизменном виде. В случае если фрагменты пластика не могут быть минерализованы (например, ряд пластиков с оксодобавками), конечный компост будет содержать микроскопические частицы искусственных веществ, длительное воздействие которых на живые организмы и неживую природу остается неизвестным. Всё это представляет собой определенный риск, т.к. частицы, рассеянные в природе, не могут быть собраны и будут оставаться в природе и загрязнять её в течение длительного периода времени. В то же время, процесс минерализации компостируемых пластиков происходит во временных рамках, соответствующих продолжительности разложения биоотходов (трава, бытовые отходы). Таким образом, **только при использовании компостируемых пластиков мы можем быть уверены в том, что искусственные материалы с неизученным влиянием на окружающую среду не попадут в неё.**

Общим признаком биоразлагаемых пластиков является то, что скорость их фрагментации должна совпадать по времени с циклом компостирования, в то время как процесс минерализации может проходить более медленно. Единое правило гласит, что **все компостируемые пластики являются биоразлагаемыми, тогда как не все биоразлагаемые пластики являются компостируемыми** (это связано с тем, что период биоразложения может быть длительнее, чем цикл компостирования). Именно поэтому компостируемые пластики являются разновидностью биоразлагаемых пластиков.

Способность полимера или пластика подвергаться биоразложению зависит исключительно от химической структуры полимера. В связи с этим на биоразлагаемость не оказывает влияния источник сырья, из которого произведен пластик, и потому **биоразлагаемые полимеры могут быть получены как из возобновляемых источников сырья (биомассы), так и из невозобновляемых (ископаемых) источников.** Весьма распространенное мнение, что биоразлагаемые полимеры производятся только из возобновляемых источников сырья, является заблуждением.

Производство биоразлагаемых полимеров может включать в себя различные технологические процессы, не оказывающие влияние на биоразлагаемость материала. **Способы производства биоразлагаемых полимеров могут быть синтетическими (химическими) или биотехнологическими (под воздействием микроорганизмов или ферментов).** Наиболее широко используемые способы производства:

- Производство пластиков **из природных полимеров** посредством **механической или химической обработки** (например, пластики, получаемые из деструктурированного крахмала).

- Производство полимеров *биотехнологическим способом из возобновляемых источников сырья* (например, ферментация сахаров, в процессе которого природные микроорганизмы синтезируют термопластические алифатические полиэферы, такие как полигидроксибутират).
- *Химический синтез полимеров* из мономеров, получаемых в свою очередь, путем *биотехнологического превращения возобновляемых источников сырья* (например, использование молочной кислоты, получаемой путем ферментации сахаров, для производства полимолочной кислоты химическим путем).
- *Химический синтез полимеров* из продуктов, получаемых посредством *переработки нефти* и других *невозобновляемых источников сырья*.

На текущий момент биоразлагаемые полимеры производятся целым рядом фирм, и при этом количество производителей постоянно увеличивается. Пластики, получившие наибольшее распространение, условно можно разделить на несколько групп в зависимости от основы, на которой они производятся. Таким образом, пластики производятся на основе:

- крахмала;
- полимолочной кислоты;
- полигидроксиалканоатов;
- целлюлозы (целлофан и др.);
- лигнина.

В отличие от полимеров, пластики содержат в себе также и другие компоненты (стабилизаторы, антиоксиданты, красители, различные наполнители и т.д.), которые все вместе и определяют способы переработки пластиков и их конечные свойства. *Для биоразлагаемых полимеров очень важным является условие, чтобы все добавляемые к пластику компоненты также являлись биоразлагаемыми..*

На мировом рынке являются доступными также и различные композиционные материалы, содержащие натуральные компоненты (биокомпозиты). Композиционные материалы представляют собой смесь полимера или пластика с наполнителем, который добавляется для улучшения химических или механических свойств материала или для уменьшения себестоимости материала. Биокомпозиционные материалы чаще всего состоят из различных природных волокон (например, льна, конопли) или наполнителей, таких как древесная мука. *Химически ненасыщенные натуральные наполнители являются биоразлагаемыми по своей природе, однако для того, чтобы считать и композиционный материал биоразлагаемым, необходимо, чтобы полимер также являлся биоразлагаемым* (например, полимолочная кислота с природными волокнами). Представление о том, что добавление к *небиоразлагаемому* пластику природных наполнителей (крахмала, древесной муки и т.п.), делает его биоразлагаемым, является неверным, однако это заблуждение широко распространено.

Как правило, на решение потребителя использовать или нет данный вид пластика, влияют два фактора: экономический и экологический. Несмотря на то, что эти факторы не могут быть полностью разделены (использование более экологичных материалов имеет ряд коммерческих и маркетинговых преимуществ и приводит к достижению более высоких продаж), они должны рассматриваться независимо друг от друга.

Главное преимущество биоразлагаемых полимеров связано с экологическим фактором и проявляется при утилизации пластиковых отходов. При расщеплении биоразлагаемых пластиков образуются природные компоненты, не оказывающие какого-либо отрицательно воздействия на окружающую среду. Даже при условии, что традиционные, *небиоразлагаемые* пластики не выделяют вредных веществ в окружающую среду, они сохраняются в природе без каких-либо изменений в течение длительного периода времени и могут представлять опасность для животных. В случае использования биоразлагаемых пластиков, разлагающихся в более короткие сроки, негативное влияние на окружающую среду уменьшается. В связи с тем, что оно не исчезает полностью, не

рекомендуется оставлять отходы биоразлагаемых пластиков на природе. Однако, в любом случае, оставленные там по ошибке, они будут вызывать меньшее количество проблем, чем традиционные пластики.

Преимуществом биоразлагаемых пластиков является то, что они разлагаются на натуральные компоненты, и потому не требуют отдельного сбора, сортировки, переработки для повторного использования или других решений для утилизации (мусородробилки на свалках, сжигание и т.д.), как в случае с традиционными пластиками. Все эти методы утилизации уменьшают негативное влияние пластиков на окружающую среду, но не устраняют полностью, как в случае использования биоразлагаемых полимеров. Только полностью натуральное разложение позволяет искусственным материалам-биопластикам участвовать в природном цикле.

Биоразлагаемые пластики не являются чужеродными для природы, но для того, чтобы на максимальном уровне использовать их способность к биоразложению, они должны собираться вместе с органическими отходами, и подвергаться компостированию в аэробных или анаэробных условиях. Наиболее распространенным является аэробный способ компостирования. Компостируемые пластики подвергаются биоразложению на специальных промышленных компостах, отличающихся от домашних тем, что имеют более высокую температуру, увеличивающую скорость процесса разложения. В случае отсутствия сбора биоразлагаемых полимеров вместе с органическими отходами, они подвергаются разложению в природных условиях, но на это требуется большое количество времени. В случае утилизации биоразлагаемых полимеров на свалках исчезает важность их основного свойства - способности к биоразложению. Это связано с тем, что современные свалки, являясь изолированными от природы системами, не позволяют образующейся в ходе процесса биомассе участвовать в природном цикле. Также при сборе традиционных пластиков вместе с биоразлагаемыми пластиками следует иметь в виду, что последние могут вызывать проблемы при переработке отходов для вторичного использования. Таким образом, *преимущества биоразлагаемых пластиков проявляются только при их правильном сборе и утилизации.*

Сочетание способности полимеров к биоразложению и использование для их производства возобновляемых источников сырья дают уникальную возможность полимерным материалам участвовать в природном цикле: пластики, производятся из возобновляемых источников сырья и на конечном этапе возвращаются обратно в природу.

Литература

1. Глухов В. // Химия и бизнес. 1997. № 25. С. 34–35.
2. Zaikov G. E. et al. // Polym. News. 1996. V. 21, № 9. P. 323–324.
3. Отакэ Й. // Kinzoku (Metals and Technol). 1996. V.66. № 1. P 64–65.
4. Carragher C.E. // Polym. News. 1996. V. 21. № 7. P. 238–241.
5. Kaminsky W. // Adv. Polym. Technol. 1995. V. 14. № 4. P. 337–344.
6. Фомин В.А., Гузев В.В. // Пласт. массы. 2001. № 2. С. 42–46.
7. Nishiyama M. // Кино Дзайре (Funct. and Mater). 1990. V. 10, № 1. P.181.
8. Васнев В.А. // Высокомолек. соед. Серия Б. 1997. Т. 39, №12. С. 2073–2086.
9. Moore St. // Mod. Plast. Int. 1999. V. 29. № 5. P. 38–39.
10. Schreiber L. P. // Technica(Suisse). 1995. V. 44, № 25–26. S.2 0–22.
11. Зезин А.Б. // Сорос. образ. ж. 1996. № 2. С.57–64.
12. Hinterwaldner R. // Coating. 1997. V. 30. № 5. S. 180–182.
13. Sinclair R.G. J. // Macromol. Sci. A. 1996. V. 33, № 5. P. 703.
14. Буряк В.П. // Полимерные материалы. 2006. № 1. С. 32–33.
15. Власов С.В., Ольхов В.В. // Полимерные материалы. 2006. № 7. С. 23–26.

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИЙ МАГНИТНО-ИМПУЛЬСНОГО УПРОЧНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ

М.Н. Шипко¹, В.В. Коровушкин², Г.А. Шипко³, А.В. Смагина²

¹Ивановский филиал Российского государственного торгово-экономического университета

²Национальный исследовательский институт МИСиС

³Ивановская государственная текстильная академия

Одной из наиболее важных задач современной технологии является создание и использование на российских предприятиях новых способов получения материалов и структур различных классов (проводников, диэлектриков, полупроводников) со свойствами, обеспечивающими российской промышленности лидирующее положение в мировой экономике. Теоретически решение этой задачи может быть реализовано путём создания принципиально новых технологий, что является весьма сложной задачей с различных точек зрения: от появления новых идей до их реализации на уровне проведения лабораторных научных разработок и последующего внедрения разработанных технологий в производство. В то же время решение этой задачи может быть реализовано более быстрым и менее затратным способом, позволяющим получать материалы и структуры различных классов с более высокими эксплуатационными параметрами путём создания принципиально новых экономичных методов обработки различных материалов (конструкционных и функциональных наноматериалов и т.п.), производимых в настоящее время российскими предприятиями[1]. В любом случае развитие индустрии высококачественных материалов, использующей перспективные структуры технологии, невозможно без создания адекватных методов диагностики объектов, поскольку переход на нанометровые размеры требует создания новых, либо модернизации существующих методов локальной диагностики применительно к новому классу объектов исследования. Особую роль на стадии разработки новых технологий приобретают и проблемы, связанные с идентификацией параметров изучаемых материалов и структур, позволяющие проводить оперативную оценку эффективности разрабатываемых технологий и, при необходимости, корректировку технологических параметров[2].

Предварительные результаты, полученные нами, показали, что использование слабых импульсных магнитных и/или электрических полей является перспективным и экономичным направлением для разработки новых технологий повышения эксплуатационных свойств материалов и устройств на их основе, предназначенных для производства приборов различного гражданского и специального назначения[3]. Можно сказать, что поисковые работы в рассматриваемом направлении в России и в мире во многом находятся в начальной стадии, а проводимые нами исследования во многом аналогов не имеют. Однако в силу перспективности такого подхода в ближайшее время следует ожидать большого внимания к этой проблеме и со стороны зарубежных специалистов.

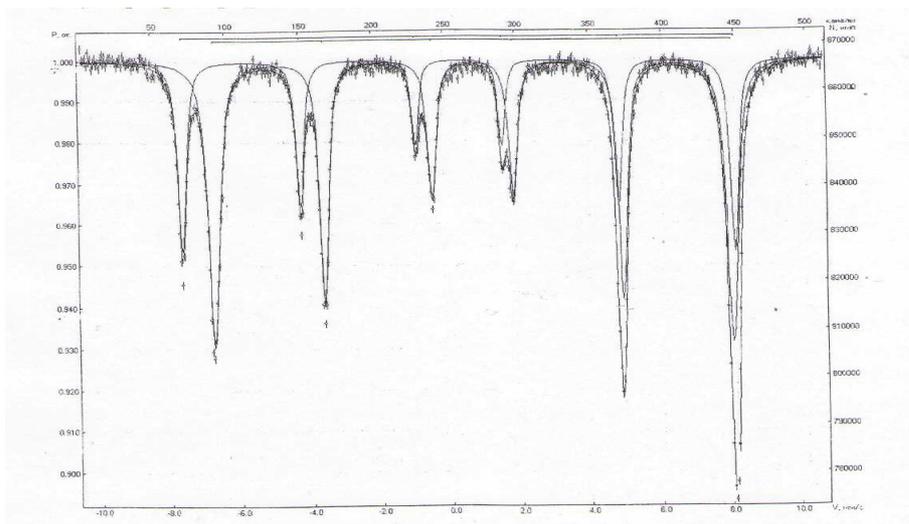
В силу вышеизложенного настоящая работа весьма актуальна, имеет большую научную и практическую значимость и позволяет определить направление и технологические приемы по улучшению физико-химических параметров материалов, а также сырьевых материалов для их изготовления. В последние годы для решения такого рода задач используют различного рода физические эффекты. Из таких эффектов практический интерес представляют прежде всего фото- магнитно- и электропластические эффекты, электретный и «спиновый» эффект Холла, вызывающие изменения макро- микро- или субструктуры материалов и, как следствие, их физико-химических свойств[4]. В основе таких эффектов заложено изменение концентрации дефектов, их магнитного или

электрического состояний. Существуют довольно привлекательные возможности использования таких эффектов в гетерокомпозициях, в поликристаллических материалах на основе оксидов, сплавах, полимерных и текстильных материалах. Однако возможность использования слабых импульсов магнитного поля в горноперерабатывающей, текстильной и металлургической отрасли до работ коллектива настоящего проекта не высказывалась даже гипотетически. Несомненно, что использование магнитоимпульсного воздействия для разрушения или упрочнения материалов, повышения их адгезионных свойств предопределяет необходимость выяснения кинетики и механизмов их разрушения или упрочнения. Полученные в ИФ РГТЭУ предварительные результаты уже вызвали огромный интерес среди зарубежных практиков (Китай, Дания, Германия).

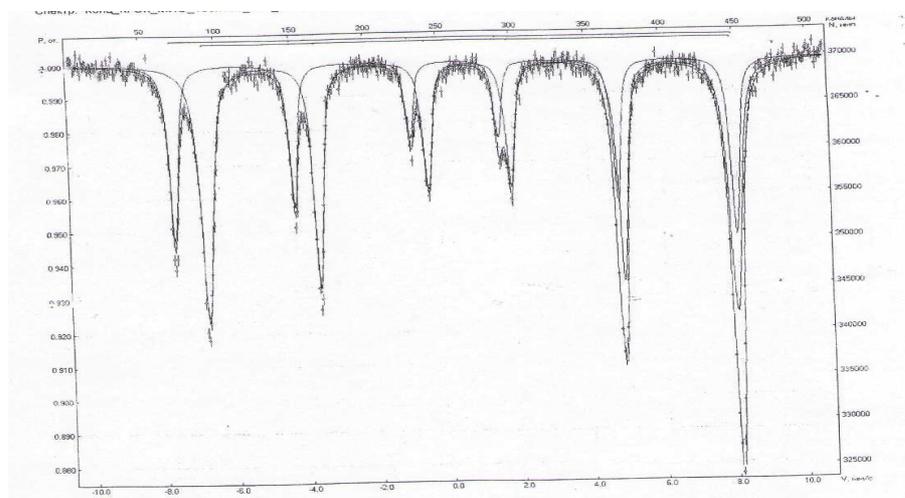
Научный подход, используемый для объяснения полученных результатов, базируется на экспериментальных данных, указывающих на возможность изменения состояния дефектов кристаллической структуры материалов под воздействием внешнего магнитного или электрического полей. Известно, что под действием магнитного поля происходит изменение подвижности дислокаций вследствие упорядочения спинов в ядрах дислокаций [5]. Однако проблема физической природы повышения прочности материалов, макропластичности металлов и сплавов в магнитном поле осложнялась косвенным измерением подвижности дефектов. Существующие сведения указывают и на возможность заметных изменений эксплуатационных свойств полимерных или текстильных материалов под влиянием слабых электромагнитных полей. Однако причины наблюдаемых изменений остаются не изученными, что затрудняет их практическое применение. Вместе с тем предполагается, что механизмы влияния магнитных полей на состояние дефектов, мезоструктуру и, как следствие, на прочность и пластичность материалов заметно отличаются в зависимости от природы твердых тел [6]. В частности, главной причиной влияния поля на пластичность ферро- или сегнетоматериалов является изменение интенсивности взаимодействия дислокаций с доменными стенками. Однако в литературе практически не уделено внимание влиянию слабых магнитных полей на энергию кулоновского взаимодействия дефектов и атомов. Изменение энергии такого взаимодействия может повлиять на скорость процессов релаксации внутренних напряжений и как следствие на прочностные свойства материалов. Такой вывод находится в соответствии с результатами гамма-резонансных исследований кристаллических материалов до и после магнитно-импульсной обработки. В качестве примера на рис. 1 и в табл. 1 приведены спектры и их параметры для магнетита Fe_3O_4 до и после магнитоимпульсной обработки.

Видно, что наибольшие изменения претерпевают величины вероятности эффекта Мессбауэра $\epsilon\%$ и относительные площади компонент от тетра (S_A) и октаэдрических (S_B) подрешеток. Такое изменение параметров Мессбауэровских спектров может быть связано с перераспределением атомов железа и вакансий между подрешетками, а также уменьшением концентрации вакансий.

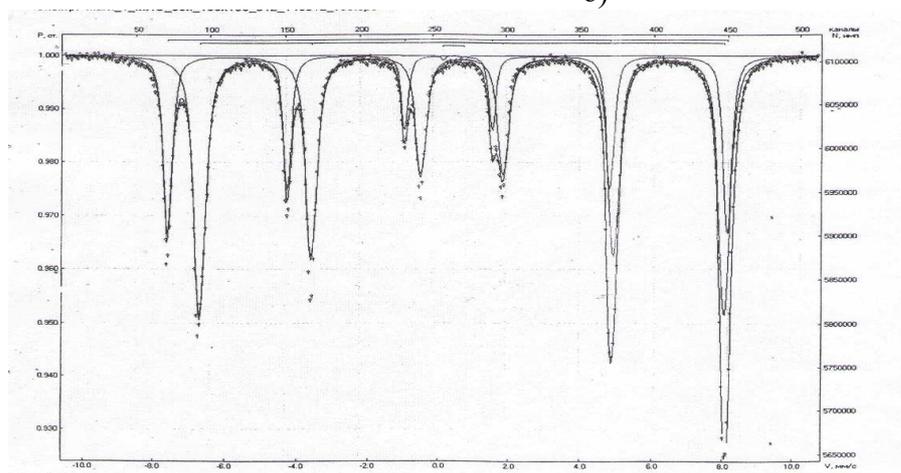
В результате этих процессов изменяется твердость и склонность материалов к хрупкому разрушению. В таком случае использование слабых импульсных магнитных и/или электрических полей является перспективным и экономичным направлением для разработки технологии повышения эксплуатационных свойств наноматериалов и наноустройств, предназначенных для производства приборов различного гражданского и специального назначения.



а)



б)



в)

Рис.1 Ядерные γ – резонансные спектры магнетита Fe_3O_4 после магнитоимпульсной обработки: а) исходное состояние б) 30 имп., в) 80 имп.

Таблица 1

Мессбауэровские параметры исходного магнетита и подвергнутых магнитоимпульсной обработки

Обр.	$\delta(\tau)^*$, мм/с	$\delta(\text{окт})$, мм/с	$\Delta(\tau)$, мм/с	$\Delta(\text{окт})$, мм/с	$H(\tau)$, кЭ	$H(\text{окт})$, кЭ	$S(\tau)$, %	$S(\text{окт})$, %	SA/SB	$\Gamma(\tau)$, мм/с	$\Gamma(\text{окт})$, мм/с	ε , %
Исходный	0,268	0,667	-0,008	0,003	489,3	458,9	35,0	65,0	0,539	0,288	0,373	8,94
Обр. 10 имп	0,264	0,671	-0,008	0,007	489,3	459,4	34,5	65,5	0,529	0,288	0,391	10,48
20	0,270	0,666	-0,003	0,001	489,2	458,6	35,1	64,9	0,540	0,288	0,373	9,44
30	0,267	0,667	-0,003	-0,002	489,1	458,6	34,6	65,4	0,530	0,285	0,371	8,94
50	0,267	0,667	-0,004	0,004	488,8	458,4	34,7	65,3	0,530	0,289	0,387	8,73
80	0,262	0,672	-0,012	0,009	488,3	458,9	34,5	65,5	0,526	0,285	0,395	8,24
100	0,267	0,669	-0,009	0,004	488,8	458,3	35,4	64,6	0,548	0,294	0,385	7,83

Ошибки: $\delta = \pm 0,001$ мм/с; $\Delta = \pm 0,002$ мм/с; $H = \pm 0,1$ кЭ; $\Gamma = 0,004$ мм/с; $\varepsilon = \pm 0,09$ %; $S = \pm 0,1$ %

* Относительно α -Fe

Более того, реализация предлагаемого подхода позволяет получать материалы и устройства с улучшенными эксплуатационными свойствами при использовании значительно меньших финансовых средств с существенно лучшими эксплуатационными параметрами, чем имеющиеся в настоящее время.

Имеющиеся в литературе сведения о влиянии магнитного поля на прочностные свойства металлов, сплавов, полимеров послужили исходной предпосылкой для изучения и практического опробования магнитопластического эффекта в различных материалах (оксидах железа, прецизионных и конструкционных сплавах, сталях, полимерах). В результате проведённых нами исследований было установлено, что магнитопластический эффект в этих материалах связан с откреплением дислокаций от парамагнитных стопоров в результате спиновой эволюции электронов и облегчением перемещения дислокаций под влиянием доменных стенок или внутренних напряжений, вызванных локальными искажениями кристаллической или квазикристаллической структуры[6]. Определено значение порогового магнитного поля $V_{кр}$, ниже которого магнитопластичность отсутствует. Поле с индукцией $V > V_{кр}$ способствует релаксации внутренних напряжений, снижению пористости материалов, повышению их твердости и снижению склонности к хрупкому разрушению. Выполненные исследования показывают, что магнитоимпульсная обработка является эффективным способом воздействия на физико-механические свойства упорядочивающихся прецизионных сплавов. В частности, в результате такого воздействия удалось повысить твёрдость сплава $Fe_3(SiAl)$ в 1,5...1,8 раза, а его трещиностойкость – примерно в 3 раза при существенно меньших затратах энергии, чем в используемых в настоящее время технологических процессах[7]. Причиной этого упрочнения является воздействие импульсов магнитного поля на спиновую систему материала, вследствие чего возникают добавочные упругие напряжения, стимулирующие снижение концентрации вакансий, переползание дислокаций и дополнительное упорядочение сплава. Более того, эти процессы способствуют снижению поверхностной пористости и уменьшению содержания нанопор, являющихся источниками дополнительных напряжений, и устьями микротрещин (рис.2).

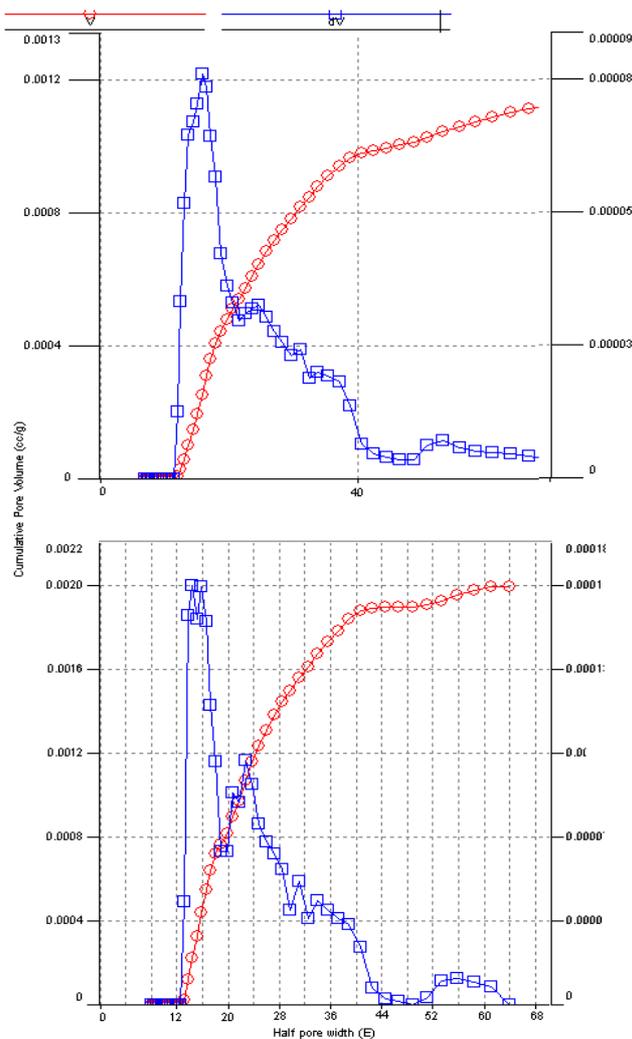


Рис. 2. Распределения пор в поверхностном слое: а) исходное состояние, б) после магнитоимпульсной обработки

На основе полученных нами данных может быть разработан принципиально новый подход к упрочнению и разрушению материалов, который основан на использовании энергии кулоновского взаимодействия между атомами и дефектами и который может быть применим к подготовке сырьевых материалов в химической промышленности, и для доменного производства в металлургической отрасли, а также для упрочнения или разупрочнения полимерных и текстильных материалов[7]. В настоящее время проводится промышленная апробация разработанного нами метода на Качканарском горно-обогатительном комбинате и в компании Longi (Китай). Поскольку повышение эксплуатационных характеристик посредством магнитоимпульсной обработки достигается в результате воздействия на спиновую структуру конденсированного вещества, то это позволяет прогнозировать наличие подобного эффекта для значительного числа материалов. В связи с этим в дальнейших исследованиях планируется существенно расширить класс изучаемых материалов; для успешного выполнения этой задачи планируется также уточнение существующих и создание новых методов диагностики локальных параметров объектов исследования (металлов, диэлектриков, полупроводников).

Список использованной литературы

1. Головин Ю.И. Электромагнитные аспекты физики прочности и пластичности твердых тел // Вестник ТГУ, 1996.- Т.1, вып. 1, С. 3-20.
2. Урусовская А.А., Альшиц В.И. Смирнова А.Е., Беккауер Н.Н. Эффекты магнитного воздействия на механические свойства и реальную структуру немагнитных кристаллов. Кристаллография, 2003.- Т.48, № 5.- С. 855-872.
3. Альшиц В.И., Даринская Е.В., Колдаева М.В., Петржик Е.А. Магнитопластический эффект: основные свойства и физические механизмы. Кристаллография, 2003.- Т.48, № 5.- С. 826-854.
4. Загуляев Д.В., Коновалов С.В., Громов В.Е. Влияние воздействия слабого магнитного поля на скорость ползучести металлов // Известия Вузов. Черная металлургия- 2009.- № 2.- С. 35-37.
5. Бучаченко А.Л. О влиянии магнитного поля на механику немагнитных кристаллов: пролихождение магнитопластического эффекта // ЖЭТФ.- 2006.- Т. 129, вып. 5.- С. 909-913.
6. Шипко М.Н., Степович М.А., Староверов Б.А., Костюк В.Х. Влияние слабых низкочастотных импульсных магнитных полей на физико-механические свойства металлов и прецизионных сплавов // Промышленные АСУ и Контролеры.- 2012.- № 1.- С. 2-6.
7. Шипко М.Н., Степович 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, № 12 с.43-51.

УДК 539.434:677.494

ОБЩЕЕ УРАВНЕНИЕ ДЕФОРМАЦИИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ НИТИ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ И ПРИМЕНЕНИЕ ЕГО К РАСЧЕТУ КРИВОЙ ДЛЯ ИЗОМЕТРИЧЕСКОГО НАГРЕВА

О.В Рымкевич, Е.С. Цобкалло

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна

Введение

Изучаемые полимерные материалы имеют достаточно сложное молекулярное строение. Особый интерес представляют новые модифицированные материалы, в частности, материалы с эффектом памяти формы. Такие материалы под действием высоких температур приобретают способность к усадке, которая достигает достаточно высоких значений. Память формы достигается модифицированием полимера – его сшивке. При формировании материала, обладающего эффектом памяти формы, последний нагревают при температуре, близкой к температуре плавления, и подвергают механическому растяжению, после чего охлаждают. На этом этапе происходит кристаллизация молекул полимера, и материал

сохраняет и фиксирует свою новую форму. Таким образом, материал находится в квазиравновесном состоянии.

Попытаемся вывести общее уравнение деформации модифицированной полиолефиновой нити, обладающей эффектом памяти формы.

Разобьем структуру полимерной нити на множество элементарных объемов макромолекул, соединенных шивками, которые впоследствии будем называть кластерами [1]. Кластер может находиться в двух основных энергетических состояниях с энергиями U_1 и U_3 , где U_1 – энергия структуры полимерной нити, обладающей памятью формы перед ее механическим растяжением при формировании нити на производстве, т.е. равновесное состояние, U_3 – энергия структуры после растяжения и охлаждения, в квазиравновесном состоянии, то есть в готовом виде, поставляемом заказчику [2-6] – см. Рис.1

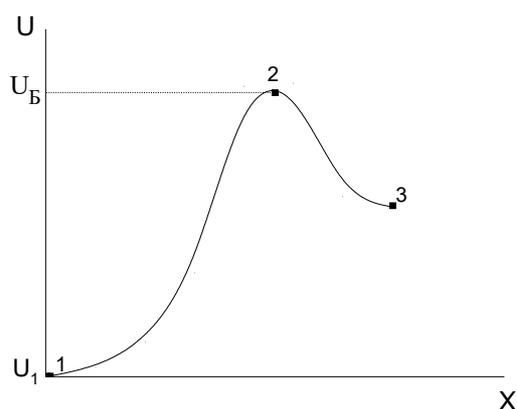


Рис.1. Зависимость энергии состояния U от степени растяжения полимера

Участок кривой 1-2 соответствует технологическому процессу вытяжки нити при температуре, близкой к температуре плавления. Участок 2-3 характеризует переход полимера, обладающего эффектом памяти формы, в квазиравновесное состояние при его охлаждении. Пусть W_{13} – вероятность перехода в единицу времени из состояния 1 в состояние 3 в результате тепловых флуктуаций. Вероятность этого перехода пропорциональна $e^{-\frac{U_B}{kt}}$, а вероятность обратного перехода W_{31} пропорциональна $e^{-\frac{(U_B-U_3)}{kT}}$. Коэффициент пропорциональности равен ν_0 . Обозначим $U_B = U_{12}$ и $U_B - U_3 = U_{32}$. Перейдя от значений энергий к приведенным значениям энергий, т.е. к значениям, отнесенным к абсолютной температуре, получим:

$$W_{13}^* = \nu_0 e^{-U_{12}^*} \quad , \quad (1)$$

$$W_{31}^* = \nu_0 e^{-U_{32}^*} \quad . \quad (2)$$

Если система находится в напряженном деформированном состоянии (изометрический нагрев или растяжении на разрывных машинах), то рассматриваемые кластеры обладают еще и упругой энергией. Так как упругая энергия пропорциональна s^2 , то механическое напряжение играет активизирующую роль. Оно понижает барьер, т.е. способствует переходу 1-3 и повышает наоборот барьер в направлении 3-2 на величину упругой энергии. Все переходы в напряженном состоянии будем обозначать символом " \sim ". С учетом вышесказанного

$$\tilde{U}_{12}^* = U_{12}^* - \gamma^* x^2 \quad , \quad (3)$$

$$\tilde{U}_{32}^* = U_{32}^* + \gamma^* x^2 \quad (4)$$

где γ - структурно-чувствительный коэффициент, зависящий от рода нити, причем γ^* пропорционально $\frac{1}{T}$.

Составим кинетическое уравнение, т.е. уравнение сохранения числа кластеров с учетом двух возможных устойчивых состояний:

$$d\tilde{N}_3 = \tilde{W}_{13} dt\tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31} dt\tilde{N}_3 \quad (5)$$

$$d\tilde{N}_1 = \tilde{W}_{31} dt\tilde{N}_3 - \tilde{W}_{13} dt\tilde{N}_1 \quad (6)$$

$$d(\tilde{N}_3 + \tilde{N}_1) = dN_0 = 0 \quad (7)$$

где $d\tilde{N}_3$ - изменение числа кластеров в состоянии 3 за единицу времени,

$d\tilde{N}_1$ - изменение числа кластеров в состоянии 1 за единицу времени,

N_0 - начальное число кластеров.

Рассмотрим образец синтетической нити с первоначальной длиной L_0 . В состоянии 1 находится число кластеров, равное N_1 , с длиной a , в состоянии 3 - N_3 с длиной b . Назовем $b - a = \delta$ - квантом деформации.

Введем число кластеров N_4 с длиной c . N_4 - число кластеров, которые дают остаточную деформацию.

Числом макромолекул, находящихся в состоянии 2, можно пренебречь, так как их время жизни в этом состоянии на вершине барьера пренебрежимо мало. Тогда первоначальная длина образца равна:

$$L_0 = N_1 a + N_3 b + N_4 c \quad (8)$$

При деформировании (растяжении) образца число кластеров в состоянии один - \tilde{N}_1 , а в состоянии 3 - \tilde{N}_3 . Число кластеров в состоянии N_4 остается неизменным. Длина образца L при приложении нагрузки:

$$L = \tilde{N}_1 a + \tilde{N}_3 b + N_4 c + L_0 x, \quad (9)$$

где $L_0 x$ - упругая часть. Тогда относительная деформация будет равна:

$$\varepsilon = x + \frac{a}{L_0} (\tilde{N}_1 - N_1) + \frac{b}{L_0} (\tilde{N}_3 - N_3) \quad (10)$$

Часть $\frac{a}{L_0} (\tilde{N}_1 - N_1) + \frac{b}{L_0} (\tilde{N}_3 - N_3)$ представляет собой конформационную часть деформации

$\varepsilon_{\text{конф}}$.

Продифференцируем уравнение (10) по времени, воспользуемся формулами (5) и (6) и учтем, что $(\tilde{W}_{31} \tilde{N}_3 - \tilde{W}_{13} \tilde{N}_1)$ и $(\tilde{W}_{13} \tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31} \tilde{N}_3)$ отличаются только знаком, а также $\tilde{N}_1 + \tilde{N}_3 = N_0$ получим следующее:

$$\frac{d}{dt} (\varepsilon - x) = \frac{\delta}{L_0} [\tilde{W}_{13} \tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31} N_0 + \tilde{W}_{31} \tilde{N}_1] = \frac{\delta}{L_0} [(\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31}) \tilde{N}_1 - \tilde{W}_{31} N_0] \quad (11)$$

Состояния можно считать стационарными, так как вследствие малой скорости деформации переходы в кластерах успевают отрелаксировать быстрее, чем происходит растяжение.

В стационарном состоянии левая часть уравнения (11) обращается в ноль. Учитывая данный факт, найдем \tilde{N}_1, N_1, N_3

$$\begin{aligned}\tilde{N}_1 &= N_0 \left(\frac{\tilde{W}_{31}}{\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31}} \right) \\ N_1 &= N_0 \left(\frac{W_{31}}{W_{13} + W_{31}} \right) \\ N_3 &= N_0 \left(\frac{W_{13}}{W_{13} + W_{31}} \right)\end{aligned}\quad (12)$$

Учитывая уравнение (12), уравнение (10) преобразуем к виду:

$$\frac{\delta N_1}{L_0} = -(\varepsilon - x) + \frac{N_0 \delta W_{31}}{L_0 (W_{13} + W_{31})} . \quad (13)$$

Обозначим $\frac{N_0}{L_0} = m_0$, где m_0 - число кластеров на единицу длины, т.е. линейная плотность кластеров. С учетом m_0 , уравнений (1-2) и уравнение 13 примет вид:

$$\frac{\delta N_1}{L_0} = -(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta W_{31}}{W_{13} + W_{31}} = -(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta}{\frac{W_{13}}{W_{31}} + 1} \quad (14)$$

Учтем $U_{32}^* - U_{21}^* = -U_3^*$

$$\frac{\delta \tilde{N}_1}{L_0} = -(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} \quad (15)$$

Подставим в уравнение (11) выражение для $\frac{d}{L_0}$ из уравнения (14):

$$\frac{d}{dt}(\varepsilon - x) = \left[-(\varepsilon - x) + \frac{m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} \right] (\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31}) - \frac{\delta}{L_0} \tilde{W}_{31} N_0 \quad (16)$$

Учитывая, что $\frac{N_0}{L_0} = m_0$, после некоторых преобразований уравнение (16) перепишем в ином виде:

$$\frac{d(\varepsilon - x)}{dt} + (\tilde{W}_{13} + \tilde{W}_{31})(\varepsilon - x) = m_0 \delta \left[\frac{W_{13} + W_{31}}{e^{-U_3^*} + 1} - \tilde{W}_{31} \right] = \frac{m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} \left[\tilde{W}_{13} - \tilde{W}_{31} e^{-U_3^*} \right] \quad (17)$$

Обозначим $I = \left[\tilde{W}_{13} - \tilde{W}_{31} e^{-U_3^*} \right]$ и рассмотрим данное выражение отдельно, учитывая уравнения (3-4), а также равенство $U_{32}^* - U_{21}^* = -U_3^*$:

$$I = \left[\tilde{W}_{13} - \tilde{W}_{31} e^{-U_3^*} \right] = v_0 (e^{-U_{12}^* + \gamma^* x^2} - e^{-U_{32}^* - \gamma^* x^2 - U_3^*}) = v_0 e^{-U_{12}^*} (e^{\gamma^* x^2} - e^{-\gamma^* x^2}) \quad (18)$$

Так как по определению $shZ = \frac{e^z - e^{-z}}{2}$ - гиперболический синус, то уравнение (18) можно переписать в виде:

$$I = 2v_0 e^{-U_{12}^*} sh(\gamma^* x^2) \quad (19)$$

Учитывая вышесказанное, получим:

$$\frac{d(\varepsilon - x)}{dt} + v_0 e^{-U_{12}^*} (e^{\gamma^* x^2} + e^{U_3^* - \gamma^* x^2}) (\varepsilon - x) = \frac{2m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} v_0 e^{-U_{12}^*} sh(\gamma^* x^2) \quad (20)$$

Введем переобозначение. Пусть $\Theta_p = \frac{1}{W_{12}}$ - время релаксации, т.е. среднее время прохождения системы через потенциальный барьер в состоянии при отсутствии нагрузки. С учетом того, что $W_{12} = v_0 e^{-U_{12}^*}$, получаем выражение для времени релаксации:

$$\Theta_p = \frac{1}{v_0} e^{U_{12}^*} \quad (21)$$

Введем новое безразмерное время прохождения через барьер, которое будет выражаться в долях от времени релаксации Θ_p и зависеть от температуры

$$\tau = \frac{t}{\Theta_p} \quad (22)$$

Пусть выражение $\frac{2m_0 \delta}{e^{-U_3^*} + 1} = \chi_{f(T)}$, где $\chi_{f(T)}$ - безразмерный параметр, являющийся функцией температуры.

Произведение $m_0 \delta$ показывает максимальную деформацию, вызванную конформационными переходами.

Определим физический смысл безразмерного параметра $\chi_{f(T)}$. Это максимальная деформация, вызванная конформационными переходами при определенной температуре. С учетом $\chi_{f(T)}$ уравнение (20) можно переписать в виде:

$$\frac{d}{d\tau} (\varepsilon - x) + (\varepsilon - x) (e^{\gamma^* x^2} + e^{U_3^* - \gamma^* x^2}) = \chi sh(\gamma^* x^2), \quad (23)$$

где γ^* - структурно-чувствительный коэффициент, зависящий от рода нити;

U_3 - высота потенциального барьера относительно нулевого уровня;

$\chi_{f(T)}$ - безразмерный параметр, являющийся функцией температуры;

x - упругая часть деформации.

Уравнение (23) и является общим уравнением деформации. Уравнение (23) позволяет описать различные режимы деформирования. Это обыкновенное нелинейное дифференциальное уравнение 1 - го порядка. Подставляя для каждого режима деформации условия его протекания, можно получить частные уравнения, присущие конкретно

заданному режиму деформации. Опишем условия протекания некоторых режимов деформации:

1. Деформация ползучести
 $x = \text{const}, \sigma = \text{const}, T = \text{const}$
2. Режим релаксации напряжения
 $\varepsilon = \text{const}, T = \text{const}$
3. Изометрический нагрев
 $\varepsilon = \text{const}, T = f(t)$
4. Режим усадки при нагревании
 $\sigma = \text{const} = 0, T = f(t)$
5. Деформация растяжения
 $\frac{d\varepsilon}{dt} = \text{const}$

Применим общее уравнение деформации к режиму изометрического нагрева модифицированной полиолефиновой нити с эффектом памяти формы и сравним полученные данные с экспериментальными. Уравнение будет иметь вид:

$$\varepsilon = x + \frac{\chi sh(\gamma^* x^2)}{e^{\gamma^* x^2} + e^{U_3^* - \gamma^* x^2}} \quad (24)$$

В любой термодинамической системе есть как внутренние напряжения σ_i (internal), так и поверхностные напряжения σ_e (external). Вследствие поверхностного напряжения и возникает такое явление, как стремление вещества уменьшить избыток своей потенциальной энергии на границе раздела с другой фазой, т.е. поверхностное натяжение. Поверхностное напряжение σ_e не зависит от температуры, а только от степени вытяжки.

При изометрическом нагреве получаем кривую зависимости внутреннего напряжения σ_i от температуры. Учитывая данный факт и проведя некоторые математические преобразования над уравнением (24), получим:

$$\sigma_i = \frac{\sigma_e}{2} \left(\frac{2 + \left(e^{\frac{U_3}{kT_0}} + e^{-\frac{U_3}{kT_0}} \right) \frac{U_3}{kT}}{2 + \left(e^{\frac{U_3}{kT}} + e^{-\frac{U_3}{kT}} \right) \frac{U_3}{kT_0}} - 1 \right) \quad (25)$$

С помощью компьютерных методов построим по уравнению (25) кривую изометрического нагрева для модифицированной термоусаживаемой полиолефиновой нити. Данная зависимость приведена на рис. 2.

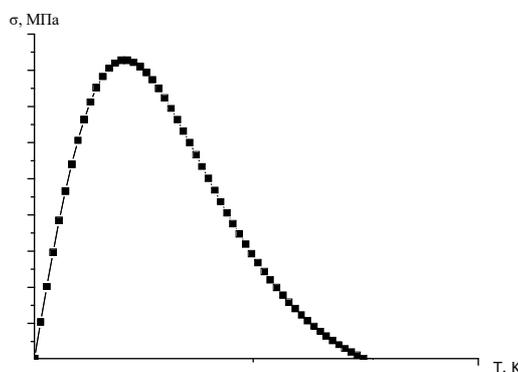


Рис.2. Теоретическая кривая изометрического нагрева для модифицированной полиолефиновой нити

Экспериментальная кривая изометрического нагрева для модифицированной полиолефиновой нити с эффектом памяти формы приведена на рис.3.

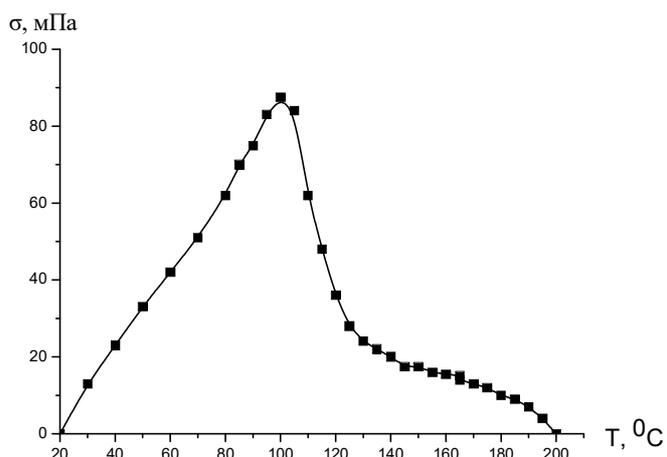


Рис.3. Экспериментальная кривая изометрического нагрева для модифицированной полиолефиновой нити

Зависимость на рис. 2 качественно совпадает с экспериментальной кривой изометрического нагрева, приведенной на рис. 3 что позволяет судить и приемлемости применения уравнения (25) для расчета внутреннего напряжения при изометрическом нагреве термоусаживаемой модифицированной полиолефиновой нити с эффектом памяти формы.

Литература

1. Рымкевич П.П., Сталевич А.М. Кинетическая теория конформационных переходов в полимерах // Физико-химия полимеров.-Тверь, 1999.-С. 52-58.
2. Сандитов Д.С., Бартнев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур.-Новосибирск:Наука,1982.
3. Релаксационные явления в полимерах. Под ред. Г.М. Бартнева и Ю.В. Зеленева. Л.:Химия, 1972.
4. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров Изд.2.-Химия , 1967.
5. Transitions and relaxations in polymers edited by R.F. Boyer/Journal of polymer science, Partc, №14, 1966
6. Ward I.M. Mechanical properties of solid polymers/Department of physics, the University of Leeds

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ СУДЕБНОЙ ЭКСПЕРТИЗЫ ТЕКСТИЛЯ И ОДЕЖДЫ ИЗ ВОЛОКОН, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО НАНОТЕХНОЛОГИЯМ

П.И.Милюхин

Федеральное бюджетное учреждение Рязанская лаборатория судебной экспертизы
Министерства юстиции Российской Федерации

В настоящее время нанотехнологии уже достаточно широко представлены все шире представляются на рынке промышленных товаров. Материалы, изготовленные по NBIS-технологии, используются для придания одежде многофункциональных свойств (функций), таких как: комфортность, легкость, защита от переохлаждения и перегрева, бактерицидность, маскировка, гидрофобность, огнезащита, в том числе решающих боевые задачи (антибаллистика, защита от радиации и т.п.)¹. Хотя в Российской Федерации такие изделия представлены в меньшей степени (в основном, как раз, это одежда для выполнения специальных задач), тем не менее, этот процесс динамичен. Все больше на рынке представляется спортивной одежды, одежды для туризма, охоты и рыболовства, термобелья с вышеуказанными функциями, которые широко рекламируются.

К сожалению, далеко не все товары удовлетворяют заявленным требованиям, а некоторые имеют явные признаки фальсификации торговой марки. Как показывает экспертная практика, фальсифицируется продукция широко представленных мировых брендов, таких как “Adidas”, “Nike”, “Puma” и т.п., тем более, что цена на такую продукцию с заявленными функциями в разы выше.

В системе судебно-экспертных учреждений Министерства юстиции Российской Федерации накоплен большой опыт исследования волокнистых материалов.

Предметом криминалистической экспертизы волокнистых материалов и изделий из них является установление на основе специальных экспертных познаний фактов, свидетельствующих о связи с расследуемым событием происхождения конкретных объектов волокнистой природы или их остатков.²

В соответствии с Приказом Минюста России от 27 декабря 2012 г. № 237³ данными исследованиями занимаются судебные эксперты криминалистической экспертизы материалов, веществ и изделий (КЭМВИ) и имеющие право самостоятельного производства экспертизы по специальности 10.1 «Исследование волокнистых материалов и изделий из них».

¹ См. : Химические, nano-, био-, инфо-, когнитивные технологии двойного назначения в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды: боевой комплект одежды солдата 21-ого века, спортивный, медицинский, косметический, технический текстиль. Кричевский Г.Е. /nanonewsnet.ru, 2011.

² См.: Возможности производства судебной экспертизы в государственных судебно-экспертных учреждениях Минюста России : научное издание / ред. Т. П. Москвина, – М. : Антидор, 2004. – 512 с.

³ См.: Об утверждении перечня родов (видов) судебных экспертиз, выполняемых в федеральных бюджетных судебно-экспертных учреждениях Минюста России, и перечня экспертных специальностей, по которым представляется право самостоятельного производства судебных экспертиз в федеральных бюджетных судебно-экспертных учреждениях Минюста России. Приказ Минюста России от 27 декабря 2012 г. № 237, зарегистрировано в Минюсте России 29 января 2013 г. №26742

Эксперты КЭМВИ, проводящие исследования волокнистых материалов и изделий из них, обладают следующими знаниями об объектах экспертизы волокнистых материалов, указанных в Программе подготовки экспертов по специальности 10.1 «Исследование волокнистых материалов и изделий из них»⁴: терминов и определения волокон; классификации, ассортимента и области применения волокон; производства волокон; получения природных волокон растительного и животного происхождения; основных способах получения химических (искусственных и синтетических) волокон и нитей; свойствах текстильных волокон; понятий родовых, групповых и частных признаков волокнистых материалов.

Они владеют следующими методами исследований: морфологическим и морфометрическим анализом волокон; химическим анализом волокон с помощью специфических растворителей; методиками приготовления и исследования поперечных срезов текстильных волокон; интерференционными и иммерсионными методами определения характеристик оптической анизотропии волокон; методиками видовой дифференциации химических волокон по физическим свойствам с помощью определения температуры плавления и термографического анализа.

В настоящее время эксперты располагают целым арсеналом инструментальных методов исследования материалов, которые также включены в перечень экспертных специальностей под №№ 22.1 – 22.5: молекулярной спектроскопии; атомной спектроскопии; рентгенографических; рентгеноспектральных и электронной спектроскопии; хроматографических.

Федеральной целевой программой «Развитие судебной системы России на 2013 – 2020 годы»⁵ предусмотрено выделение значительных средств на закупку современного криминалистического оборудования для судебно-экспертных учреждений Минюста России, львиная доля которых направляется на развитие приборной базы как раз криминалистических исследований материалов, веществ и изделий. Это газовые хроматографы, рентгеновские анализаторы Спектроскан МА, стереомикроскопы типа LeicaM125, инвертированные металлографические микроскопы.

Таким образом, можно констатировать, что судебные эксперты системы судебно-экспертных учреждений Минюста России в ближайшем будущем смогут на высоком уровне проводить судебные экспертизы волокнистых материалов, выполненных по нанотехнологиям.

⁴ См.: Об утверждении Программы подготовки экспертов по специальности 10.1 «Исследование волокнистых материалов и изделий из них». Приказ Минюста России от 20.09.2004 № 155.то:

⁵ См.: О федеральной целевой программе «Развитие судебной системы России на 2013 – 2020 годы». Постановление Правительства Российской Федерации от 27 декабря 2002 года №1406.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРА

С.Ю. Шибашова

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

Новой областью применения ультразвука – является его использование для улучшения некоторых свойств текстильных материалов. Ультразвуковые волны, проходящие через слой жидкости, встречая на своем пути твердые тела, например волокна, оказывают на их поверхность давление звуковой радиации. Если величина давления больше, чем сила сопротивления перемещению волокон в жидкости, то волокна начинают двигаться по направлению звукового луча, удаляясь от источника звука.

Нами разработаны ультразвуковые технологии по улучшению прочности волокна в ультразвуковом поле. Для исследования были взяты волокна ПВХ с пятикратной вытяжкой. Образцы облучали ультразвуком в воде при температуре 85-90°C на частоте 1 мГц с интенсивностью 5-6 Вт/см² в напряженном состоянии.

На рисунке 1 представлены кривые изменения усадки волокон, обработанных с применением ультразвука (кривая 1) и без ультразвука (кривая 2). Ультразвук в этом случае способствует уменьшению усадки волокна. Для необлученных образцов характерно возрастание прочности после 1-2 мин обработки в воде при 90°C (рисунок 2). В дальнейшем наблюдается снижение прочности (кривая 2). У облученных ультразвуком образцов с увеличением времени облучения (кривая 1) прочность повышается. Увеличение прочности авторы связывают с перестройкой структуры полимера и возрастанием степени кристалличности (на 15%). Этот процесс сопровождается некоторым увеличением молекулярного веса полимера от 56 000 до 64 000, что говорит о наличии актов сшивок полимерных цепей.

В работе проведены опыты по облучению ультразвуком образцов ПВХ на частоте 22 кГц с интенсивностью до 2 Вт/см² в напряженном состоянии при температуре 90-95°C. На рисунке 3 представлена зависимость прочности элементарных волокон ПВХ от времени их обработки в горячей воде (95° С) без облучения (кривая 1) и при облучении ультразвуком (кривая 2). Обработка ПВХ в воде без облучения сначала также приводила к повышению прочности волокна, а затем, с увеличением времени обработки, к ее падению. Облучение ультразвуком волокон ПВХ способствует повышению их прочности с увеличением времени действия в определенном интервале.

В гетерогенных диффузионных процессах жидкостной обработки тканей существенным является способность ткани к смачиванию в жидкой среде. В работе показано, что ультразвук влияет на процесс смачиваемости и капиллярность ткани, а также на способность ткани сохранять смачиваемость. Образцы тканей, предварительно облученные ультразвуком на частотах 7,4 кГц (интенсивность 6 Вт/см²) и 30 кГц (интенсивность 15 Вт/см²), имели после сушки большую капиллярность, чем необлученные образцы. Последующие испытания образцов на капиллярность через разные промежутки времени показали, что ткань со временем теряет свойство капиллярности, приобретенное при облучении, но некоторая остаточная капиллярность обычно сохраняется.

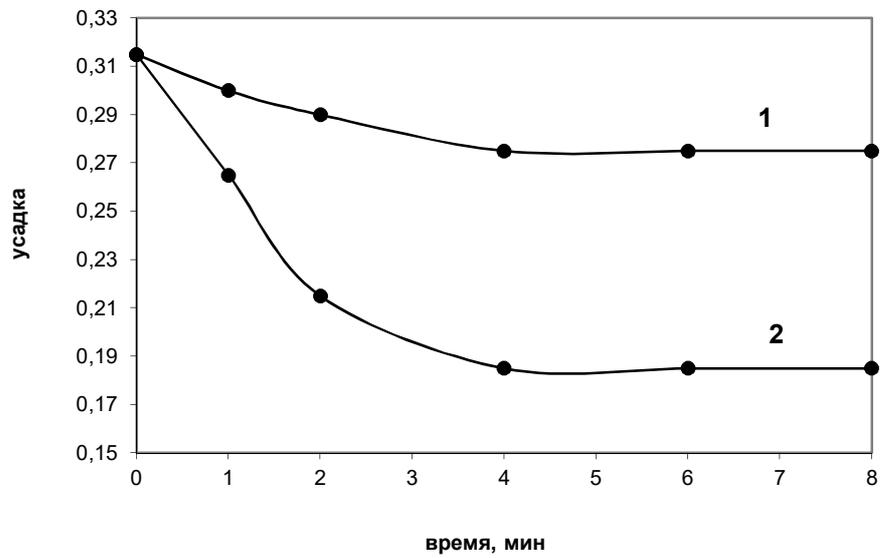


Рис.1. Кривые изменения усадки волокон обработанных с применением ультразвука:

1-с применением ультразвука; 2-без ультразвука

$$\text{Усадка} = \frac{\Delta L}{L}$$

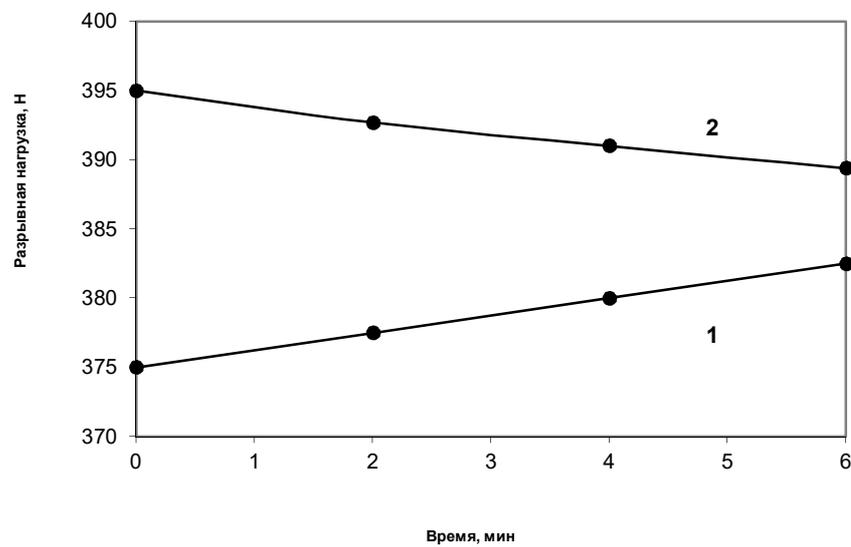


Рис.2. Кривые изменения прочности волокон подвергнутых облучению ультразвуком:

1-с применением ультразвука; 2-без ультразвука

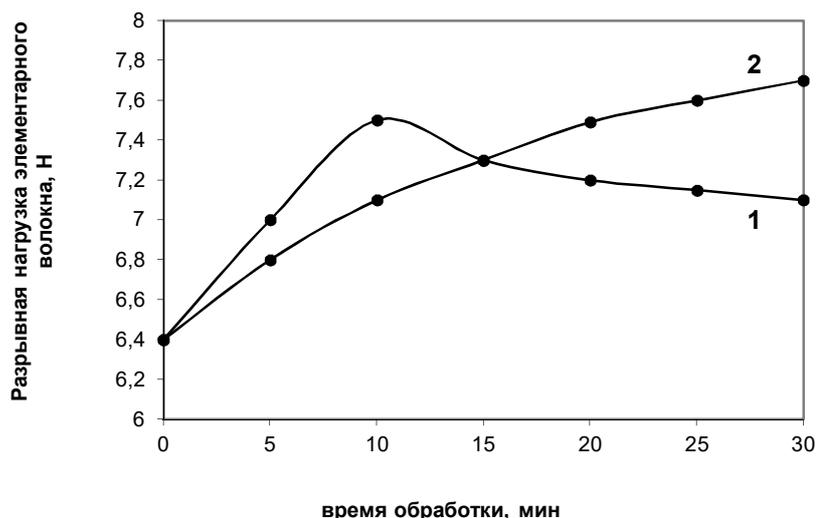


Рис.3. Кривые изменения прочности элементарных волокон ПВХ от времени их обработки в горячей воде: 1-без ультразвука ; 2-с применением ультразвука

Данные табл. 1 показывают, что характер изменения смачиваемости в результате облучения – общий для всех суровых тканей. На разные ткани ультразвук действует неодинаково, вследствие чего они не только приобретают различную капиллярность, но и сохраняют ее в течение различного времени. Звуковые волны заставляют пульсировать капиллярные полости и тем самым способствуют продавливанию жидкости в ткань. Холодная вода не вымывает из волокна гидрофобные примеси, поэтому после высушивания волокно вследствие высокоэластичной деформации постепенно возвращается к первоначальной форме. Однако при интенсивном действии ультразвука деформация волокна частично сохраняется, что обуславливает повышенную капиллярность этих образцов по сравнению с суровой тканью, не подвергавшейся ультразвуковому воздействию.

Таблица 1

Влияние ультразвукового воздействия на смачиваемость различных тканей

Ткань	Время УЗ обработки ткани, мин	Время растекания капли через:			
		одни сутки	двое суток	трое суток	один месяц
Бязь С-45 ЮГ	2	8 мин	10 мин	16 мин	16 мин
	5	30 сек	30 сек	45 сек	4 мин
	10	3 сек	3 сек	5 сек	7 сек
	30	2 сек	2 сек	3 сек	5 сек
Сатин С-98-ЮГ	2	5 мин	16 мин	Не смачивалась	
	5	4 мин	9 мин	Не смачивалась	
	10	60 сек	3 мин	8 мин	12 мин
	30	45 сек	50 сек	3 мин	6 мин
Диагональ С-152-ЮГ	2	20 мин	23 мин	Не смачивалась	
	5	15 мин	20 мин	Не смачивалась	
	10	100 сек	2 мин	5 мин	20 мин
	30	70 сек	60 сек	1 мин	8 мин

Таким образом, обобщая результаты исследований использования ультразвуковых волн в текстильной промышленности, можно сделать вывод, что ультразвуковые волны в производственных условиях обладают рядом технологических преимуществ по сравнению с другими физическими методами. По мере совершенствования техники генерирования мощного ультразвука для многих процессов окажется экономически и экологически целесообразным технологическое использование ультразвуковых волн в больших объемах или в потоке.

УДК 677.21.027.26.074

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

А.В. Шибашов

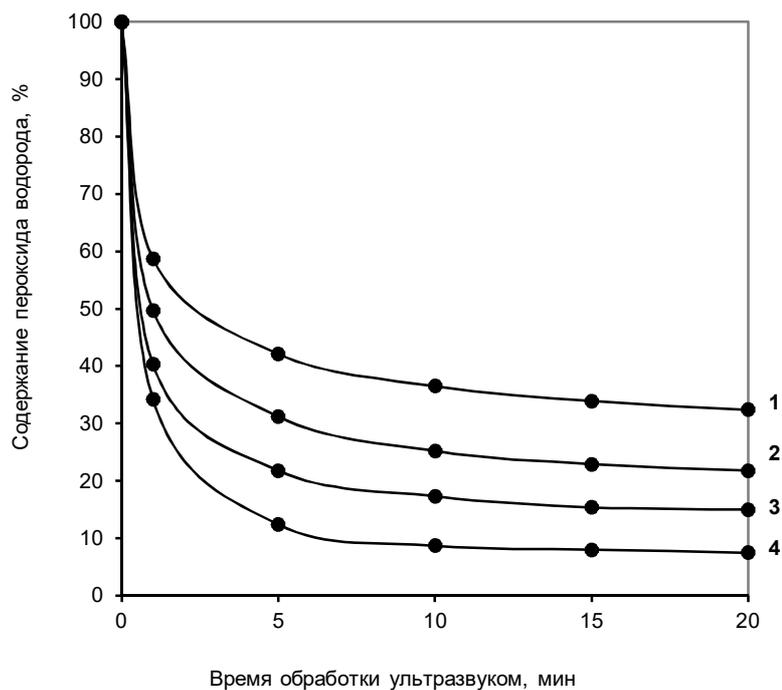
Ивановский государственный химико-технологический университет

Настоящая работа посвящена изучению влияния низкочастотного ультразвукового воздействия на процесс разложения пероксидных растворов при различных рН в условиях беления природных полимеров.

Для оценки устойчивости пероксида водорода при различных рН раствора в условиях обработки ультразвуком были приготовлены пероксидные растворы с рН = 1,3,7,9,12. Необходимые значения рН создавались гидроксидом натрия, соляной и уксусной кислотой в дистиллированной воде.

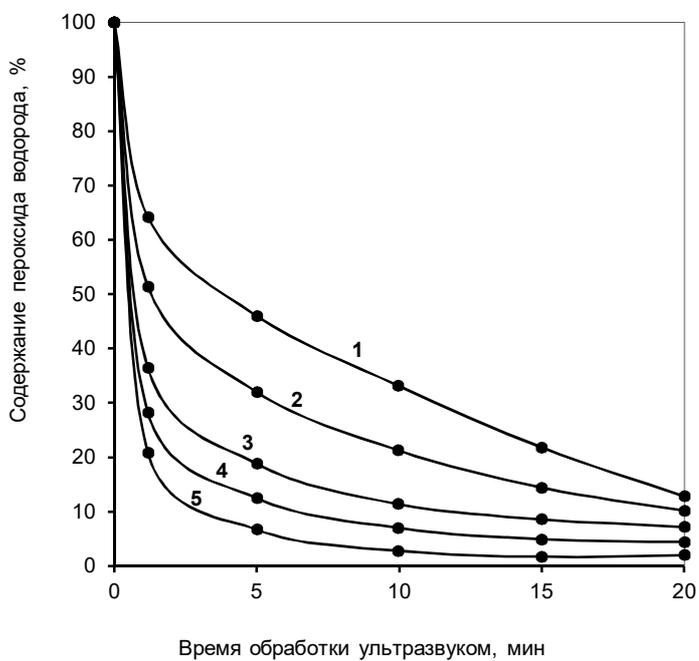
На рис. 1 приведена кинетика разложения пероксида водорода в растворах с рН=1, 3, 9, 12. Из представленных данных видно, что при обработке ультразвуком скорость разложения пероксида водорода в сравнении с термостатированием возрастает независимо от значения рН. Однако наименьшее значение степени разложения пероксида водорода при обработке ультразвуком имеет при рН=1, а наибольшее при рН=12.

На рис.2 представлены данные по изменению степени разложения пероксида водорода при рН=1, 3, 7, 9, 12 в присутствии сурового хлопкового волокна. Оценка результатов показывает, что природный полимер на характер разложения пероксида водорода в процессе беления при обработке ультразвуком не влияет. Наибольшая степень разложения пероксида водорода в присутствии хлопкового волокна наблюдается в щелочной среде рН=12 (кривая 5). За 1 минуту обработки ультразвуком содержание пероксида водорода снижается до 18-20 %, а за 20 минут достигает 5-15 %. Такое снижение содержания пероксида водорода в растворе связано с высокой активацией его как гидроксидом натрия, так и ультразвуком.



1. pH = 1 2. pH = 9 3. pH = 3 4. pH = 12

Рис.1. Влияние обработки ультразвуковым полем на содержание пероксида водорода в растворе



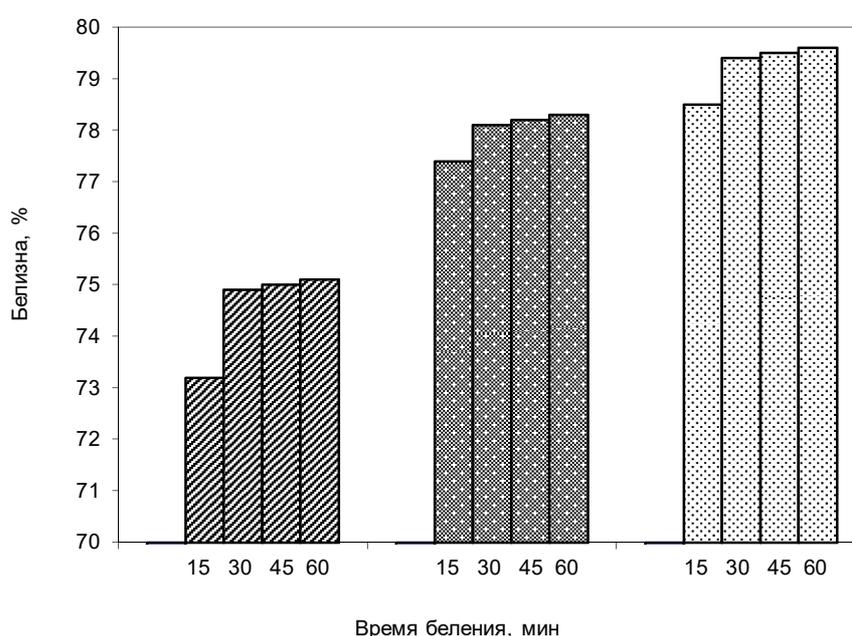
1. pH=1 2. pH=7 3. pH=9 4. pH=3 5. pH=12

Рис.2. Влияние обработки ультразвуковым полем на содержание пероксида водорода в растворе в присутствии хлопкового волокна

Степень разложения пероксида водорода в слабокислой среде (pH=3) при обработке ультразвуком по своим значениям приближается к степени разложения в слабощелочной среде (pH=9). Увеличение кислотности до pH=1 приводит к уменьшению степени разложения пероксида водорода, что, по-видимому, можно объяснить стабилизирующим влиянием кислоты.

В нейтральной среде (pH=7) содержание пероксида водорода в растворе при обработке ультразвуком сохраняется на высоком уровне. Снижение содержания пероксида водорода в растворе происходит плавно за счет активации пероксида водорода ультразвуком.

Изучено влияния pH раствора на технические результаты белиenia хлопчатобумажной ткани – бязь арт.262 с использованием ультразвука. Белиение хлопчатобумажной ткани проводили пероксидными растворами в сильнощелочной, в слабощелочной и в нейтральной среде при обработке ультразвуком с частотой 50 кГц в течение 60 минут. Оценку технических результатов белиenia хлопчатобумажной ткани проводили по трем категориям: степень белизны, капиллярность и прочность на разрыв.



- Едкий натр, метасиликат натрия, неонол, пероксид водорода;
- Метасиликат натрия, неонол, пероксид водорода;
- Пероксид водорода, натриевые соли фосфорсодержащих комплексонов, анионоактивных и неионогенных ПАВ

Рис.3. Влияние состава раствора на степень белизны хлопчатобумажной ткани в процессе белиenia с ультразвуком

На рис. 3 представлено влияние состава раствора на степень белизны хлопчатобумажной ткани в процессе белиenia с ультразвуком. Из рисунка наглядно видно, что минимальное значение белизны хлопчатобумажной ткани (73-75 %) достигается при белиении с ультразвуком в растворе, содержащем, г/л: пероксид водорода – 6; едкий натр - 2,5; метасиликат натрия - 5; неонол – 1. Понижение щелочности пероксидного раствора, за счет исключения из состава едкого натра, позволяет увеличить степень белизны ткани до 77-78,5%. Наилучшие результаты (79-80 %) получены при белиении ткани в нейтральной среде при полном исключении щелочных агентов и введение в белящий раствор натриевых солей

фосфорсодержащих комплексонов в качестве стабилизаторов, анионоактивных и неионогенных ПАВ.

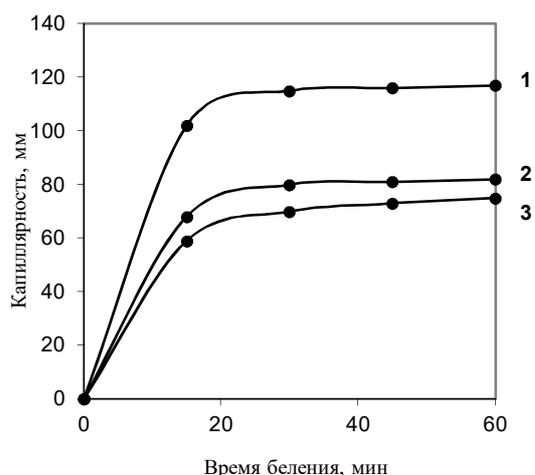
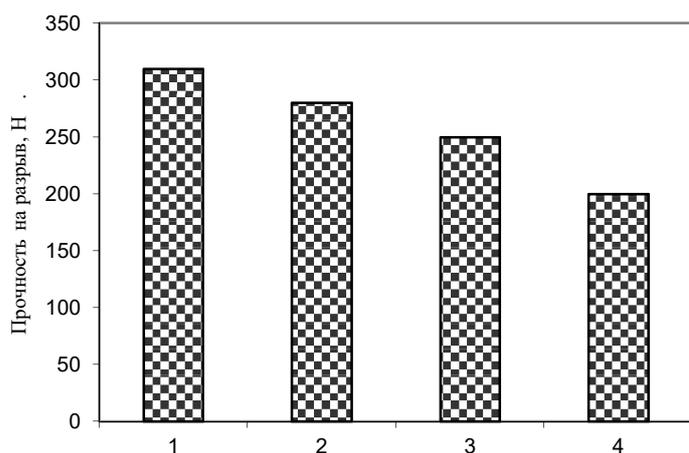


Рис. 4 иллюстрирует влияние состава раствора на капиллярность хлопчатобумажной ткани в процессе беления с ультразвуком. Оценка результатов показывает, что наибольшее значение капиллярности получены также при белении в нейтральной среде.

- 1 - пероксид водорода, натриевые соли фосфорсодержащих комплексонов, анионоактивных и неионогенных ПАВ;
- 2 - пероксид водорода, метасиликат натрия, неонол;
- 3 - пероксид водорода, едкий натр, метасиликат натрия, неонол.

Рис.4. Влияние состава раствора на капиллярность хлопчатобумажной ткани в процессе беления с ультразвуком



- 1. суровая хлопчатобумажная ткань
- 2. пероксид водорода; натриевые соли фосфорсодержащих комплексонов, различных ПАВ;
- 3. пероксид водорода, метасиликат натрия, неонол;
- 4. пероксид водорода, едкий натр, метасиликат натрия, неонол.

Рис.5. Влияние состава раствора на прочностные показатели хлопчатобумажной ткани в процессе беления с ультразвуком

На рис. 5 оценено влияние состава раствора на прочностные показатели хлопчатобумажной ткани в процессе беления с ультразвуком. Анализируя полученные результаты, можно сказать, что сохранность хлопкового волокна наиболее высокая при белении с ультразвуком в слабощелочной и нейтральной среде.

При белении в сильнощелочных средах при $pH = 11-12$ активация пероксида водорода происходит одновременно едким натром и ультразвуком, что приводит к быстрому разложению пероксида водорода по радикально-цепному механизму.

Следовательно, сопоставляя результаты, полученные при изучении скорости разложения пероксида водорода при различных pH раствора, и технические результаты беления ткани с применением ультразвука можно сделать вывод, что для получения наиболее высоких результатов по капиллярности, белизне с сохранением прочностных показателей волокнистого материала, беление следует проводить в нейтральной среде.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА ПЕРЕД КРАШЕНИЕМ

С.В. Смирнова

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

Шерсть является одним из наиболее ценных видов натуральных волокон, перерабатываемых мировой текстильной промышленностью. Большое значение при колорировании шерсти имеет подготовка волокна к процессу крашения, так как кутикулярный слой полимера проявляет гидрофобные свойства, что затрудняет проникновение молекул красителя в кортекс. Одним из путей совершенствования технологии крашения шерстяного волокна является модифицирующая обработка кератина шерсти с целью придания ему способности более эффективно окрашиваться красителями различных классов. В последние годы значительно возрос интерес исследователей к использованию физических методов воздействия на текстильные материалы и, особенно, низкотемпературной плазма (НТП) в связи с высокой эффективностью процессов и разработкой опытных и промышленных установок.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния плазмохимической обработки на процесс крашения шерстяного волокна активными красителями для шерсти марки Дримарен W (производства ф. Clariant, Швейцария. Предварительная обработка проводилась в «Научно-исследовательском институте термодинамики и кинетики химических процессов» в лаборатории ионно-плазменных процессов на лабораторной установке в воздушной плазме тлеющего разряда переменного тока промышленной частоты 50 Гц при плотности тока разряда 350 mA/cm^2 , давлении газа 75 Па. Время обработки составляло от 5 до 120 с. Крашение осуществляли периодическим способом в изотермическом режиме.

В работе спектрофотометрическим методом исследовано влияние модификации на кинетику выбирания шерстяным волокном активных красителей Дримаренов W из красильных ванн. В процессе крашения через определенные промежутки времени отбирались пробы красильных растворов из рабочей ванны для спектрофотометрического анализа. Оптическая плотность растворов красителя определялась при длине волны, соответствующей максимуму поглощения каждого из красителей. Выявлено, что обработка шерстяного волокна перед крашением позволяет в несколько раз повысить скорость и степень выбирания исследованных красителей из красильной ванны.

При обработке низкотемпературной плазмой у шерстяного волокна меняется структура поверхности. Под влиянием электронов и ионов плазмы происходит разрыв водородных связей в поверхностном слое волокна, дезаминирование, изменяется электрокинетический потенциал шерсти, возникают свободные радикалы и химически активные центры, происходит частичное повреждение поверхностных чешуек шерстяного волокна, набухание волокна в результате разрыва поперечных мостиков в протеине шерсти, структура волокна раскрывается и становится более сорбционно-доступной. Благодаря этому повышается выбирание из исследованных красителей из ванны.

Проведена оценка эффективности модификации на колористические характеристики волокна, окрашенного исследованными активными красителями. Установлено, что интенсивность полученных окрасок предварительно подготовленного волокна значительно превышает значения показателя, полученного для волокна, окрашенного без подготовки.

Показана хорошая равномерность полученных при крашении активными красителями окрасок и высокие показатели устойчивости окрасок к физико-химическим воздействиям. Кроме того, проведена оценка прочностных характеристик окрашенного полимера.

Колористические и прочностные характеристики
окрашенного шерстяного волокна

№	Краситель	Обработка НТП в течение, сек	Интенсивность окраски, K/S	Коэффициент вариации, %	Разрывная нагрузка, Р ·10 ⁻³ , сН/текс
1.	Дримарен красный W-2GL	0	20,75	2,34	8,14
2.		30	70,4	2,15	7,91
3.		60	82,3	4,39	6,75
4.		120	82,3	7,26	6,62
5.	Дримарен синий W-RL	0	13,72	1,9	8,55
6.		30	32,3	2,3	7,90
7.		60	61,5	6,2	6,80
8.		120	99,0	9,6	6,2
9.	Дримарен бирюзовый W-5G	0	9,33	10	7,89
10.		30	16,26	7	7,73
11.		60	15,68	2,3	6,79
12.		120	11,22	17	6,29
13.	Дримарен красный W-2R	0	9,02	16,6	8,93
14.		30	25,33	12,3	8,12
15.		60	20,75	23,6	7,20
16.		120	19,85	31,1	6,40
17.	Дримарен черный W-G	0	10,54	14,8	8,76
18.		30	22,82	11,2	7,84
19.		60	24,01	9,7	6,98
20.		120	25,33	15,4	6,20
	Исходное волокно				9,15

В заключение можно сказать, что плазмохимическая технология постепенно, шаг за шагом, не без проблем занимает свою нишу среди наиболее современных методов облагораживания текстильных материалов. Все более ужесточающиеся требования к экологической безопасности процессов увеличивают шансы внедрения этих технологий в более широких масштабах.

ВЫРАБОТКА БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ ТКАНИ ИЗ КОМПЛЕКСНОЙ НИТИ С ОПЫТНЫМИ ЗАМАСЛИВАЮЩИМИ КОМПОЗИЦИЯМИ

М.П. Михайлова¹, Г.Б. Склярова², Л.В. Ткачева²

¹ОАО ЦНИТИ

²ОАО «Каменскволокно»

В более ранних исследованиях серии отечественных замасливающих препаратов для арамидной нити Руслан [1] был выбран препарат Аравив ОМ для испытаний нити по технологическим переходам ткацкого производства.

В результате установочного эксперимента был выбран режим нанесения замасливателя на машине РСW.

При этих параметрах обеспечиваются следующие показатели нити Руслан:

- нанесение замасливателя, %	- 0.75-1.25
- изменение разрывной нагрузки, %	+ (3.3-5.6)
- изменение относительного удлинения, %	(-1.2) – (+1.1)

В производственных условиях ткацкого производства после снования и перематывания была выработана суровая ткань на станках СТБ-2-220. Переработка опытных основ показала, что нить технологична, обрыва филаментов и облета на нити не наблюдалось. Производительность составила 9.47 м/час при норме 7.0 м/час.

В результате испытаний суровой опытной ткани установлено снижение разрывной нагрузки нити при выработке ткани на станках СТБ в диапазоне 9.9-17.9 % по основе и 8.8-14.6 % по утку при достаточно высокой достоверности показателей (коэффициент вариации для основной нити составляет 3.6-5.5, для уточной 2.6-3.6). Показатель относительного удлинения при этом снижается по основе в диапазоне 1.6-8.3% и по утку 2.3-3.5% при высокой достоверности показателей (коэффициент вариации для основной нити составляет 2.9-4.7, для уточной 2.0-3.7).

Установлено, что разрывная нагрузка полоски опытной ткани превышает нормы ТУ по основе на (18,9-25,1)% и по утку на (39-35,4)%, что вполне коррелирует со значением удельной разрывной нагрузки нити до переработки. Относительное удлинение при разрыве полоски опытной ткани превышает нормы ТУ по основе на (62,5 -76,2)% и по утку на (41,2-65)% .

Полученные результаты позволяют рекомендовать новый отечественный препарат для финишной обработки макро- и микрофиламентных арамидных нитей. Препарат содержит в своем составе консервант для защиты от биопоражений.

[1] Михайлова М.П., Ткачева Л.В., Склярова Г.Б. и др. //Сб-к материалов XI международного научно-практического семинара SMARTEX-2008.-Иваново,2008.- С.29

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

А.Е. Завадский

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

Для оценки реакционной способности целлюлозных волокон большое значение имеет определение их удельной внутренней поверхности (УВП), как в сухом состоянии, так и при взаимодействии с водой, то есть в условиях, приближенных к реальным процессам крашения и отделки. Сравнительный анализ удельной поверхности хлопковых волокон по сорбции паров азота и воды [1] показал, что величины указанного параметра, определенные в первом и втором случае, отличаются в десятки раз (соответственно 1,7 и 137,0 м²/г). По мнению авторов, отмеченное явление обусловлено значительным увеличением содержания микропор в целлюлозе в процессе сорбции паров воды. При этом за микропоры принимаются пространства между макромолекулами полимера, возникающие при поглощении воды волокнами.

В работах [2-4] отмечено, что ниже предела совместимости сорбция воды осуществляется аморфными областями целлюлозы с образованием в них однофазной системы. Способность аморфной фазы целлюлозы образовывать молекулярную дисперсию с водой, характеризующуюся новой упаковкой молекул полимера и воды, отмечалась в работах [5,6]. При этом вода и полимер теряют свои индивидуальные физико-химические свойства. Следовательно, величину УВП целлюлозных волокон, рассчитанную по изотермам сорбции паров воды нельзя считать достоверной.

Для исследования внутренней поверхности гетерогенных материалов используется также метод, основанный на анализе характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР) [7,8]. Исследование внутренней поверхности целлюлозных волокон методом малоуглового рассеяния усложняется при образовании системы с водой. Анализ факторов, определяющих появление малоуглового рассеяния для набухших волокон, посвящены работы [9,10]. Однако, отсутствие процедур нормализации параметров дифракции системой полимер – растворитель не позволяет проводить количественные исследования особенностей УВП для набухших волокон. Решению отмеченных проблем 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. Обработку волокон в воде осуществляли при 20°C в течение одного часа для достижения равновесия в системе, после чего избыток влаги удаляли фильтровальной бумагой.

Анализ осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3, на котором устанавливали малоугловое устройство ГМУ-1, обеспечивающее возможность исследования в больших и малых углах рассеяния. Применяли излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное сбалансированными Ni- и Co-фильтрами, и съемку проводили по схеме "на прохождение". Образцы помещали в герметичную ячейку с окнами из ПЭТФ пленки, закрепленную на приставке, обеспечивающей вращение объектов и усреднение параметров дифракции.

Интенсивность рассеяния волокнами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации излучения [11].

Для примера на рис. 1 представлена исправленная на фон кривая интенсивности рассеяния рентгеновских лучей хлопковыми волокнами, набухшими в воде. Обращает на себя внимание сильное диффузное рассеяние в малых углах, интенсивность которого превышает интенсивность основного рефлекса целлюлозы I при $2\theta = 22,6^\circ$.

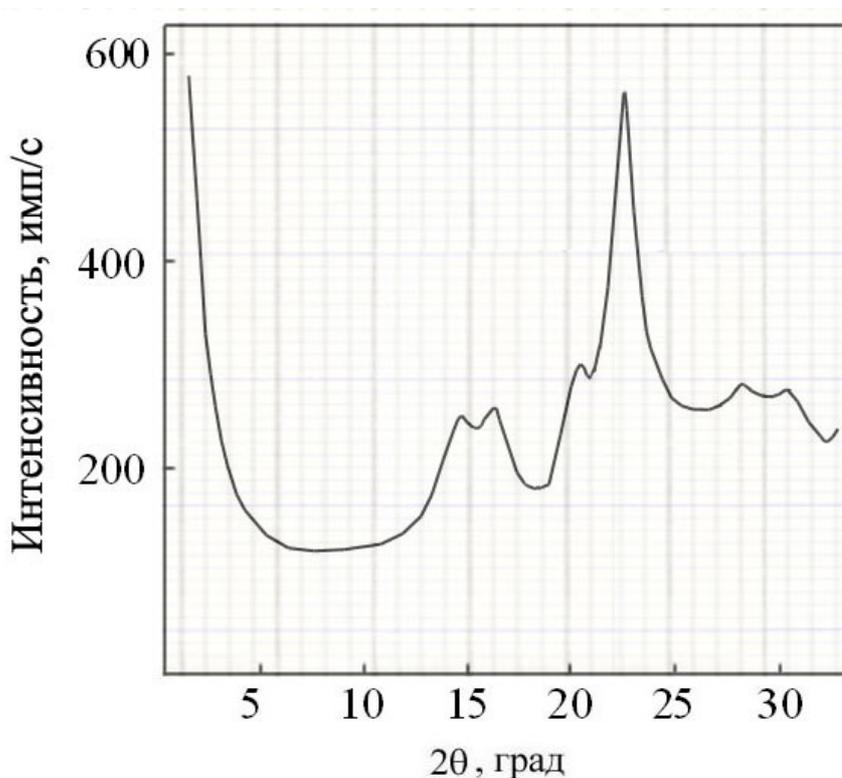


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма хлопковых волокон, набухших в воде (после учета фона)

В соответствии с теорией [4], наличие МУР волокнами связано с поверхностью раздела фаз с разной электронной плотностью. Взаимосвязь поверхности раздела S и параметров дифракции может быть выражена в произвольных единицах [12,13]:

$$I_S(\varepsilon) = \frac{(\rho_1 - \rho_2)^2 \cdot S}{\varepsilon^m} + K, \quad (1)$$

где $I_S(\varepsilon)$ – интенсивность МУР, обусловленного наличием границы раздела фаз в рассеивающем объеме; ε – угол дифракции 2θ , град; m – показатель, определяемый, в частности, условиями коллимации; ρ_1 и ρ_2 – соответственно средняя электронная плотность фазы 1 и фазы 2; K – коэффициент, учитывающий рассеяние за счет флуктуаций электронной плотности в компонентах системы.

Для сравнительного анализа внутренней поверхности волокон необходимо использовать удельную характеристику (S_{y0}), приходящуюся на единицу массы полимера. Для решения указанной задачи осуществляли нормализацию экспериментальных значений интенсивности дифракции волокнами по интенсивности рассеяния внешним стандартом и оптической плотности образцов, связанной с рассеивающей массой [11]. В случае набухших

волокон указанную процедуру проводили по оптической плотности полимера в образце, определяемой до обработки тканей водой [14].

В качестве примера на рис.2 представлены кривые нормализованной интенсивности в "хвостовой" части малоуглового рассеяния для набухших хлопковых волокон (1). Для сравнения приведены также кривые для сухих волокон (2) и воды (3). Полученные данные показывают, что нормализованная интенсивность МУР для набухших волокон значительно превышает интенсивность дифракции сухим хлопком. Рассмотрим возможные причины указанного различия.

Необходимо отметить, что кривая МУР для воды (кривая 3) характеризуется низким уровнем нормализованной интенсивности рассеяния и отсутствием зависимости указанного параметра от углов дифракции. Следовательно, наличие свободной воды в волокнах не может служить причиной наблюдаемых различий для сухих и набухших препаратов и учитывается при расчетах постоянной K в уравнении (1).

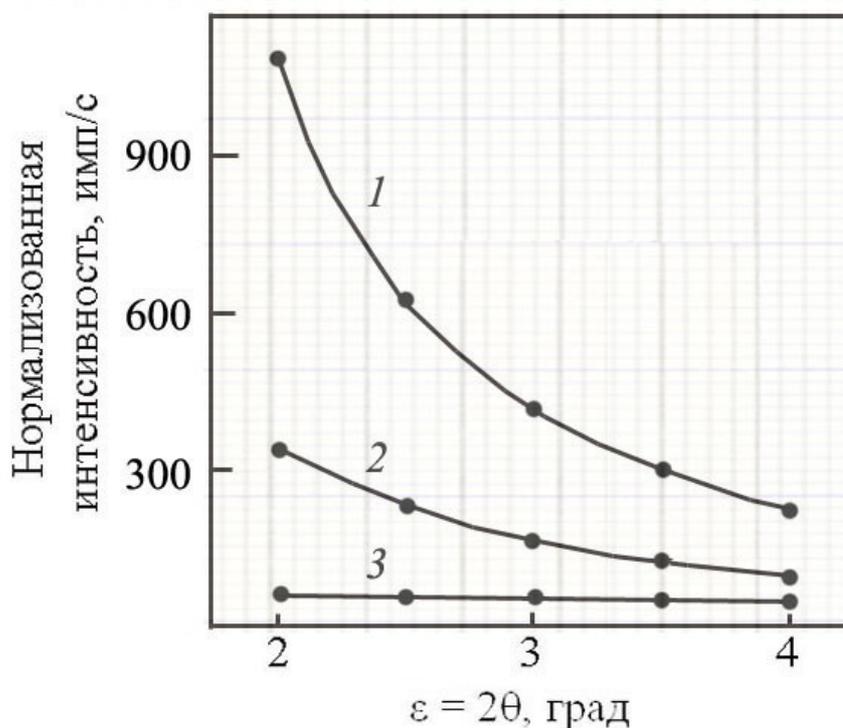


Рис. 2. Кривые нормализованной интенсивности МУР набухшими (1) и сухими (2) хлопковыми волокнами, а также водой (3).

Для сухих целлюлозных волокон, как установлено в работе [15], определяющим фактором малоуглового рассеяния является граница раздела полимерной матрицы (аморфной фазы) и микропустот. При заполнении микропустот водой и набухании аморфной фазы различие плотности указанных компонент системы, как показал расчет по данным об изменении объема волокон в воде, их плотности и степени кристалличности [5,16,17], падает примерно в 7 раз. Указанное обстоятельство, согласно уравнению (1), приводит к уменьшению интенсивности рассеяния, обусловленного наличием микропустот, до уровня погрешности измерений и, следовательно, данный фактор не оказывает существенного влияния на характер МУР набухшими волокнами (кривая 1).

Проведенный анализ свидетельствует о том, что основной причиной сильного малоуглового рассеяния целлюлозными волокнами, взаимодействующими с водой, может служить развитая поверхность раздела кристаллитов и набухшей аморфной фазы, различие плотности которых, согласно расчету, существенно превышает указанный параметр для

сухого полимера.

В работе [15] показано, что удобным вариантом сравнительного анализа внутренней поверхности целлюлозных волокон является определение их относительной удельной поверхности (*ОУП*):

$$ОУП = \frac{S_{уд,x}}{S_{уд,oc}} \cdot 100 = \frac{[I_S^n(\varepsilon_1) - I_S^n(\varepsilon_2)]_x}{[I_S^n(\varepsilon_1) - I_S^n(\varepsilon_2)]_{oc}} \cdot 100, [\%], \quad (2)$$

где $S_{уд,x}$, $S_{уд,oc}$ – соответственно удельная поверхность анализируемого образца и образца сравнения; $I_S^n(\varepsilon_1)$, $I_S^n(\varepsilon_2)$ – нормализованные интенсивности малоуглового рассеяния при углах $\varepsilon_1 = 2^\circ$ и $\varepsilon_2 = 3^\circ$.

Значения нормализованной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния при $\varepsilon = 2^\circ$ и 3° , а также результаты определения относительной удельной поверхности для различных целлюлозных материалов, набухших в воде, представлены в табл. 1. При этом в качестве образца сравнения использовали набухшие хлопковые волокна. Статистическая обработка показала, что коэффициент вариации данных по определению *ОУП* составляет 3,0%.

Таблица 1

Параметры МУР и относительная удельная поверхность (*ОУП*) для целлюлозных материалов, набухших в воде

Образец	I_S^n , имп/с		<i>ОУП</i> , %
	$\varepsilon = 2^\circ$	$\varepsilon = 3^\circ$	
Хлопковые волокна (ХВ)	1083	402	100
ХВ, мерсеризованные	1186	480	104
Вискозные волокна	1284	588	102

Результаты исследования показывают, что удельная поверхность раздела кристаллитов и набухшей аморфной фазы полимера практически не изменяется в результате мерсеризации хлопка и при переходе к вискозным волокнам. Учитывая существенные различия степени кристалличности хлопковых и вискозных волокон [18], полученные данные можно объяснить только особенностями их кристаллитных образований (количество, размеры), определяющими поверхность раздела фаз.

В связи с этим интерес представляет оценка поверхности кристаллитов в единице массы кристаллической фазы для различных материалов. Указанная задача может быть решена на основе учета степени кристалличности волокон, позволяющей рассчитать относительную удельную поверхность кристаллитов (*ОУПК*):

$$ОУПК = \frac{ОУП}{P}, [\%], \quad (3)$$

где *ОУП* – относительная удельная поверхность волокон (табл. 1), %; *P* – степень кристалличности волокон, масс. доля.

Для определения степени кристалличности волокон использовали метод сравнения, основанный на сопоставлении нормализованных параметров дифракции кристаллической и аморфной фазой для сферически симметричных образцов различной кристалличности [19]. Ранее установлено, что при съемке «на прохождение» анизотропия образцов, приготовленных из тканей, проявляется только для кристаллической фазы целлюлозы [17]. С учетом этого расчет степени кристалличности осуществляли по нормализованной

интенсивности диффузного гало, исправленной на некогерентное рассеяние [11], в характерной точке при $2\theta = 26,5^\circ$ для исследуемых волокон и эталона с известной кристалличностью. В качестве эталона применяли микрокристаллическую целлюлозу, полученную из хлопка и охарактеризованную в работе [17].

Результаты определения степени кристалличности и *ОУПК* для исследуемых волокон приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень кристалличности (*P*) и относительная удельная поверхность кристаллитов (*ОУПК*) для целлюлозных материалов

Образец	<i>P</i> , масс. доля	<i>ОУПК</i> , %
Хлопковые волокна	0,709	141
ХВ, мерсеризованные	0,528	197
Вискозные волокна	0,397	257

Полученные данные показывают, что мерсеризация хлопковых волокон приводит к увеличению удельной поверхности кристаллитов в 1,4 раза. Указанное обстоятельство свидетельствует об уменьшении размеров и увеличении количества кристаллитов в единице массы кристаллической фазы полимера в результате перехода целлюлозы I в целлюлозу II. При этом важную роль должно играть промежуточное внутрикристаллитное набухание целлюлозы в растворе NaOH и формирование щелочного комплекса, протекающие без нарушения фибриллярного строения волокон.

Для вискозных волокон удельная поверхность кристаллитов превышает аналогичный показатель для хлопка в 1,82 раза, что связано, по-видимому, с разрушением морфологической структуры природного материала на стадиях растворения и регенерации целлюлозы при получении вискозных волокон.

Разработанная методика обеспечивает возможность сравнительной оценки поверхности раздела кристаллической и аморфной фазы, а также удельной поверхности кристаллитов в природных, мерсеризованных и регенерированных целлюлозных волокнах, набухших в воде. Такой анализ может дать полезную информацию о механизме активации целлюлозных материалов в результате различных технологических воздействий.

Литература

1. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука, 1976. 368 с.
2. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976. 231 с.
3. Кайминь И.Ф., Иоелович М.Я. // Высокомолекулярные соединения, 1973, Т.15Б, №10. С.764-767.
4. Иоелович М.Я. // Химия древесины, 1985, №5. С.3-8.
5. Никитин Н.И. Химия древесины и целлюлозы. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1962. 711 с.
6. Якунин Н.А., Завадский А.Е. // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т.46А. №6. С. 1023-1029.
7. Porod G. // Kolloid-Zeitschrift. 1951. Bd.124. S.83-114.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961. 604 с.
9. Chowdhury S.K. // Text. Res. J., 1957, V.27. P.935-939.
10. Hermans P.H., Heikens D., Weidinger A. // J. Polym. Sci., 1959, V.35. P.145-165.
11. Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т.46. №1. С.46-49.
12. Бекренев А.Н., Миркин Л.И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: Изд-во МГУ, 1991. 246 с.

13. Baldrian J., Plestil J., Stamberd J. // Collection Chech. Chem. Commun. 1976. V.41. P.3555-3562.
14. Якунин Н.А., Завадский А.Е., Морыганов А.П. // Высокомолекулярные соединения. 2003. Т.45А. №5. С.767-772.
15. Завадский А.Е. // Химические волокна, 2012. № 6. С.62-65.
16. Валько Э. Коллоидно-химические основы текстильной технологии: Пер. с нем. В 2. М.-Л.: Гизлегпром, 1940.- 723 с.
17. Завадский А.Е. // Химические волокна. 2004. №6. С.28-32.
18. Целлюлоза и ее производные. Т. I / Под ред. Н. Байклза. и Л. Сегала. Пер. с англ. М.: Мир. 1974. – 500 с.
19. Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна (исследования и свойства). М.: Легкая индустрия, 1966. 320 с.

УДК 677.02/64.29.15

ПЕРСПЕКТИВЫ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ МАЛОМОДУЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ КАК СПОСОБА МОДИФИКАЦИИ ЛЬНОВОЛОКНА

А.В. Чешкова, В.А. Логинова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Целлюлозные волокна, как продукт биосинтеза, представляют собой систему взаимно соединенных веществ: целлюлозы - волокнообразующего полимера и примесей, требующих удаления в процессе подготовки текстильных материалов. Содержание лигнина в льносырье может составлять от 4% до 30%. Степень удаления лигнина и химические свойства остаточного лигнина во многом определяют свойства сырья, полуфабрикатов и текстильных и материалов на их основе. Нами ранее показано, что ферментативная котонизация и, как следствие, делигнификация льна, определяется нарушением целостности структуры межклеточного вещества и клеточных стенок, основу которых составляет комплекс целлюлозы, гемицеллюлоз и пектиновых веществ [1-4]. Максимальный котонизирующий эффект и степень делигнификации достигается при использовании полиферментных составов. В данной работе представлены результаты сравнительной оценки делигнифицирующей способности ферментов, катализирующих реакции деградации нецеллюлозных полисахаридов, по отношению к короткому льняному волокну в динамике процессе ферментации по различным технологиям. Содержание лигнина в исследуемом льносырье - коротком льняном волокне №2, определенное гидролитически-весовым методом, составляет 22 ± 2 %. В качестве биохимического катализатора процесса деградации полисахаридов, являющихся связующим звеном между лигнином и целлюлозой, выбрана композиция, обладающая полигалактоуроноазной (570 ед/мл), пектолитической 36 ед/г, пектинэстеразной 60 ед/г, ксиланазной 2000 ед/г, арабиназой 150 ед/мл и β -глюканазой – 150 ед/мл активностью. Обработку субстратов осуществлялся жидкостным способом при модуле 1:20, температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$, а также путем «маломодульной ферментации» (плюсовочно-накатной), заключающейся в пропитке ферментным раствором и

выдерживании без подогрева в течение определенного времени. Концентрация полиферментной композиции в растворе составляла 5 % от массы обрабатываемого субстрата. После ферментативной обработки производили сушку при 60°C до 12-14 % остаточной влажности. Отбор образцов для анализа осуществляли после операции трепания.

Нами установлено, что нарушение структуры лигно-углеводного комплекса под действием ферментов, входящих в состав композиции, позволяет достигнуть степени делигнификации короткого льняного волокна до 76 % по жидкостной технологии и по плюсовочно-накатной до 38 %, (табл. 1), при этом потеря массы достигает соответственно 26 % и 15 %. В процессе ферментативной модификации льняного волокна по жидкостной технологии при вариации длительности обработки от 1 часа до 7 суток происходит обесцвечивание льняного волокна более чем на 4 единицы (табл. 1), в то время как интенсивность окраски после «маломодульной ферментации» повышается. Это является следствием сублимации лигнинового компонента к поверхности комплексных волокон.

Таблица 1

Влияние длительности ферментативного воздействия на степень делигнификации короткого льна.

Длительность обработки, час	Степень удаления лигнина, % *	Интенсивность окраски (белизна, %) $\lambda=540$ нм	Потеря массы %
жидкостной способ			
0	-	13,5	-
2 часа	43,7	15,9	5,0
1 сутки	63,1	16,7	10,5
2 суток	76,8	17,7	12,2
7 суток	76,7	18,1	26,0
щелочная отварка, 60 минут	55,5	12,8	18,7
плюсовочно-накатный способ (маломодульная технология)			
2 часа	39	11,7	5,0
1 сутки	31,25	13,0	9,5
2 суток	36,25	13,5	10,2
7 суток	38,75	13,7	15,0

* по данным гидролитически-весового метода.

Проведен анализ спектральных кривых водных растворов экстрактов льноволокна видимой области спектра. Показано, что в течение первых суток ферментативной модификации льноволокна происходит экстракция веществ с максимумом поглощения при 354 нм. После двух суток обработки наблюдается накопление продуктов деградации полифенолов, имеющих максимум поглощения при 368 нм. Более длительная обработка, в течение 7 суток, обеспечивает извлечение веществ с максимумом поглощения при 388 нм. Обнаруженная динамика накопления в растворах продуктов, имеющих более сложную хромофорную систему, свидетельствует об эффективном протекании процесса биохимической деструкции лигнинполисахаридных комплексов исследуемого субстрата.

Анализ полученных данных УФ спектроскопии экстрактивных веществ в динамике процесса ферментативной модификации, приводит к выводу, что длительная обработка способствует извлечению из субстратов ароматических веществ не только в большем

количестве, но и с более сложной ароматической системой. Подтверждением сказанному является наблюдаемый гипсохромный сдвиг нечетко выраженного плато с 286 до 258 нм, а также увеличение интенсивности поглощения характеристических максимумов, соответствующих разрешенным π - π^* -электронным переходам бензоидных форм. Известно, что гваяцильные соединения имеют полосу при 280 нм со сдвигом к большим длинам волн (283 нм). На полученных спектрах интенсивность полосы характеризующей несопряженные фенольные элементы возрастает. У сиригильных производных наблюдается более сильный сдвиг в противоположном направлении (276 нм). Повышение интенсивности полосы при незначительном гипсохромном сдвиге, можно интерпретировать как накопление в растворах веществ, состоящих из сиригильных мономерных единиц. Напротив, после 7 суток обработки характерно преобладание гваяцилпропановых фрагментов, на что указывает смещение максимума в длинноволновую область спектра (батохромный сдвиг). Это может быть следствием микробиологической и биохимической преобразования полифенолов с преимущественным содержанием сиригильных структур до гваяцильных структур.

Более полную характеристику процесса делигнификации льноссырья на стадии ферментной обработки в различных условиях позволяют получить УФ спектры диоксановых экстрактов остаточного лигнина. Процесс жидкостной модификации характеризуется снижением концентрации лигнина в волокне. Несомненно, что делигнификация исследуемых субстратов обусловлена нарушением структуры лигнин-полисахаридного комплекса и удалением водорастворимых и нерастворимых форм лигнина в процессе последующих промывок. Остаточный лигнин, имеющий более простую структуру по сравнению с лигнином нативного коротковолокнистого льна. Несколько иная картина наблюдается на УФ спектрах диоксановых экстрактов остаточного лигнина после « маломодульной ферментации». Поскольку стадия промывки отсутствует, то все продукты деструкции полисахаридов, как следствие, полифенолы и красящие вещества, сохраняются в волокне. Их удаление возможно только за счет механического воздействия на субстрат. Можно отметить, что характер спектральной кривой при 2-часовой обработке идентичен спектральной кривой, соответствующей обработке за 1 сутки, а поведение кривой за двое суток подобно поведению кривой за 7 суток. Вероятно, что процессы, происходящие в волокне под действием ферментов за первые сутки ограничиваются нарушением структуры полисахаридов, но изменения структуры самого лигнина не происходит. Предполагаем, что после двух суток обработки происходящее модифицирование комплексной структуры льноволокна, а также нарушение структуры лигнин-полисахаридных комплексов, остатков паренхимных тканей, тканей поверхностных структур лубяного пучка и тканей срединных пластинок приводит к сублимации лигнина к поверхности волокна.

Таким образом можно заключить, что при маломодульной ферментации в течение 2 часов и 1 суток преимущественно экстрагируются вещества гваяцильной структуры, а остаточный лигнин представляет собой преимущественно сиригильные структуры с максимумом поглощения при 266-272 нм. При обработке в течение 2 и 7 суток экстрагируются вещества как сиригильной структуры, так и гваяцильной структуры, имеющие максимумы при 272-275 и 268-278 нм соответственно.

Анализ динамики процесса позволяет заключить, что в процессе жидкофазной обработки в раствор на первом этапе диффундируют продукты ароматической природы, но не имеющие хромофорных групп. Вероятно, это дубильные вещества, имеющие маленькую молекулярную массу (флаваноны, ауксохромы). Далее в результате распада лигнин-полисахаридного комплекса из модифицирующего высвобождаются лигноподобные вещества более сложной структуры, в частности имеющие хромофорные группировки, сопряженные с ароматическим кольцом, т. е. крупные фрагменты.

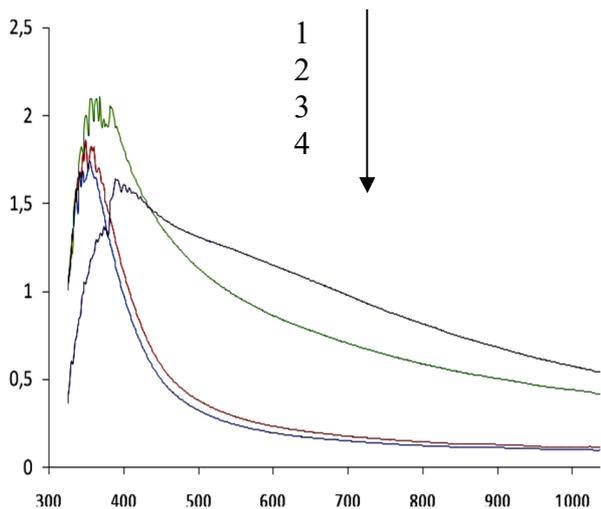


Рис. 1. Спектральные зависимости растворов экстрактивных веществ льняного волокна при ферментной жидкостной модификации:

1- 7 суток обработки; 2- 2 суток обработки; 3- 1 сутки обработки; 4- 2 часа обработки. (Spectral dependences of solutions экстрактивных substances of a linen fibre At fermental liquid updating: 7 day of processing; 2 hours of processing)

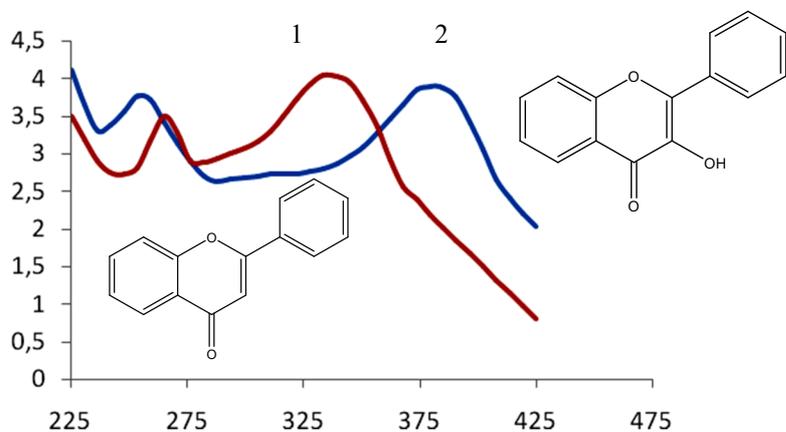


Рис. 2. Спектры поглощения света этанольными растворами флавона (1) и флаванола (2).

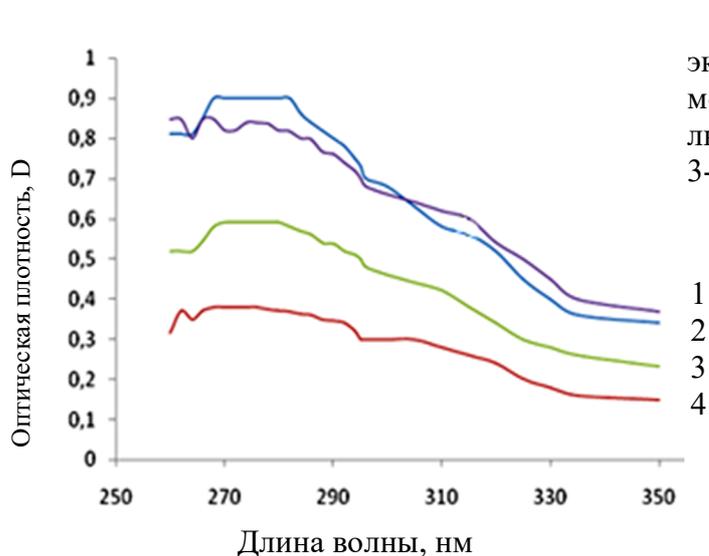


Рис. 3. УФ спектры диоксановых экстрактов лигнина нативного и модифицированного короткого льняного волокна: 1- 2 часа, 2- 1 сутки; 3- 2 сутки; 4- 7 суток

Таблица 2

Влияние длительности ферментной обработки и способа разволокнения на тонины и белизну коротковолокнистого льна.

Образец	Время ферментного воздействия, мин	Тонина, мкм (среднее значение \pm 2)	Белизна, R, % (среднее значение \pm 0,5)
1. без обработки	0	90	17,8
2. маломодульная технология без промывки	60	80	21,2
	180	60	21,2
	360	50	24,7
	1440(сутки)	49	24,2
	2880 (2 суток)	38	28,2
3. жидкостная технология	60	50	20,7
	180	45	26,7
	360	42	27,6
	1440	40	28,4
	2880	35	37,2

Таким образом, методом УФ спектроскопии и спектроскопии видимой области оценена степень делигнификации коротковолокнистого льна в процессе обработки полиферментным составом, обладающим высокой активностью по отношению к гемицеллюлозам и пектинам. Показано, что в результате деградации структуры лигнин-полисахаридного комплекса растительного биополимера происходит эффективная делигнификация сырья с извлечением хромофоров ароматической природы. Установлены зависимости делигнифицирующей способности многокомпонентной ферментативной композиции при варьировании длительности процесса от 2 до 168 часов. Предполагается, что остаточный лигнин представляет собой полимер ароматической природы с преобладанием синрингильных структур, связанных с полисахаридами связями, устойчивыми к действию ферментов.

В табл. 2 представлены сравнительные результаты, подтверждающие целесообразность проведения процесса котонизации низкосортного льноволокна по маломодульной технологии. Общим итогом работы является вывод о том, что, в процессе ферментативной обработки композицией гидролаз происходят специфические изменения в структуре льняного волокна, позволяющие осуществлять делигнификацию и котонизацию низкосортного льна в более мягких реакционных условиях и при значительном экономии технологической воды. Данные выводы могут служить основой для создания экотехнологий котонизации и подготовки льняных текстильных материалов.

Литература

1. Патент № 2109858. Способ первичной обработки льна/ Чешкова А.В., Кундий С.А., Лебедева В.И., Мельников Б.Н.// Заявл.16.03.93,Регистр. 27.04.98,Б.И. №12,Приоритет от 20.02.96
2. 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.// Изв. ВУЗов.Технология текстильной промышленности № 7.- С. 64-67.

3. Enzymatic modification and flax delignification. Proceedings of the V Chine-Russia-Korea Symposium of Chemical Engineering and New Materials Science. September 17-21, 2007, Ivanovo, p. 21-24/ A.Cheshkova , E. Smirnova , A. Zavadskij.
4. Чешкова А.В., Мельников Б.Н. Ферментативные технологии подготовки и модификации льняных материалов //Изв Вузов. спецвыпуск МГТУ,6С ,2006.- С. 53-58.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПАН-ВОЛОКОН

Е.А.Тупицина¹, Д.И.Кривцов², И.М.Захарова

¹ИГХТУ

²МХТУ им. Д.И. Менделеева

В настоящее время углеродные волокна (УВ) и композиты на их основе находят широкое применение в различных областях: ракето-, авиа-, автомобиле-, судостроение, средства спортивного инвентаря, специальные изделия (лопасти ветряных электрогенераторов, экраны, поглощающие электромагнитное излучение, фильтры и т.д.).

Для получения УВ конструкционного назначения в качестве сырья применяются полиакрилонитрильные (ПАН) волокна. Производство УВ на их основе представляет собой сложный многостадийный процесс, основными стадиями которого являются термостабилизация (окисление) и высокотемпературная обработка (карбонизация, графитация) волокон. Стадия окисления, которая обеспечивает возможность последующей термообработки волокна до температур 1500-2500°C, является наиболее длительной стадией всего процесса и значительно влияет на затратность производства УВ. Поэтому интенсификация стадии окисления представляет важную техническую задачу. В то же время, несмотря на многолетние исследования процесса термостабилизации ПАН-волокон, многие вопросы, связанные с превращением ПАН-волокон в ходе этой стадии, остались неизученными, а выводы об особенностях протекающих химических и структурных превращений – не всегда обоснованными. Причины такого состояния проблемы связаны с тем, что исследования проводились, как правило, в лабораторных условиях, на установках, в которых невозможно реализовать реальные технологические процессы.

Принципиальной особенностью данной работы является отбор образцов для исследования непосредственно на производстве УВ, что позволяет изучить технологический процесс, реализуемый в производственных условиях и на основе проведенных исследований выдать и внедрить на производстве рекомендации по оптимизации процесса термостабилизации ПАН-волокна.

В качестве исходных ПАН-волокон были выбраны волокна, сформованные из раствора сополимера акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты в водном растворе роданида натрия.

В работе исследовались исходные ПАН-волокна, а также образцы волокон, термостабилизированные до различной глубины. Отбор образцов волокон для исследования осуществлялся с роликов, расположенных у каждого выхода волокна из печи. На рис. 1 представлено схематическое изображение печи термостабилизации.

В ходе термостабилизации протекают два основных процесса – структурирование ПАН-волокон и деструкция полимера. Под структурированием следует понимать перестройку линейных макромолекул ПАН в молекулы с лестничной структурой, содержащие системы полисопряжения. Этот процесс можно рассматривать как начальную стадию превращения полимерной структуры в углеграфитовую. В ходе структурирования протекают две основные реакции – окислительное дегидрирование углеводородной цепи макромолекулы ПАН с образованием сопряженных связей C=C и полимеризация нитрильных групп с образованием нафтиридиновых циклов:

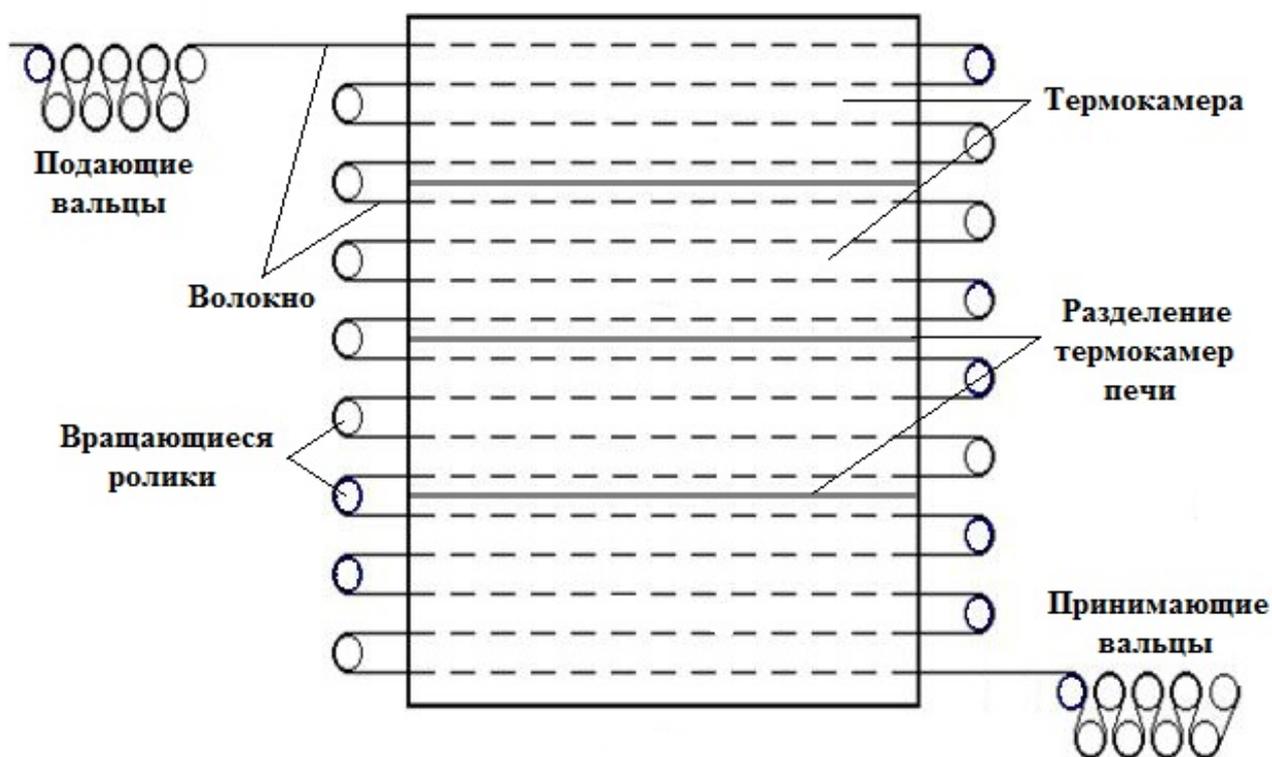
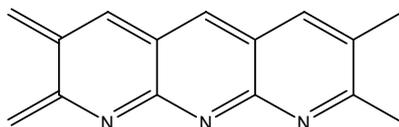


Рис. 1. Схематическое изображение печи термостабилизации

Реакции деструкции приводят к расщеплению химических связей, выделению низкомолекулярных продуктов и деградации структуры волокна.

Не следует считать, что все реакции данной группы нежелательны. В некоторых случаях, например, для сополимеров с итаконовой кислотой необходимо отщепление боковых карбоксильных групп, которые не могут войти в структуру углеродного волокна.

Результаты элементного анализа показали, что исходное ПАН-волокно содержит 66,66 % углерода, 25,77 % азота, 5,60 % водорода, 1,96 % кислорода и 0,01 % серы. Из рис. 2 можно заметить, что не происходит значительных изменений элементного состава в процессе термостабилизации ПАН-волокон до степени 25 %, на основании чего можно

предположить, что на этом этапе термостабилизации преимущественно протекают реакции полимеризации нитрильных групп. При дальнейшей термостабилизации наблюдается постепенное снижение водорода, на основании чего можно судить о протекании реакций окислительного дегидрирования, а также существенное насыщение волокон кислородом до 15,38 % в полностью стабилизированном волокне, что говорит об образовании гидроксильных и карбонильных групп на краевых атомах углерода нафтиридиновых циклов. Снижение массовых долей углерода, азота и водорода в процессе термостабилизации ПАН-волокон, помимо насыщения кислородом, объясняется выделением газообразных продуктов: NH_3 , HCN и H_2O .

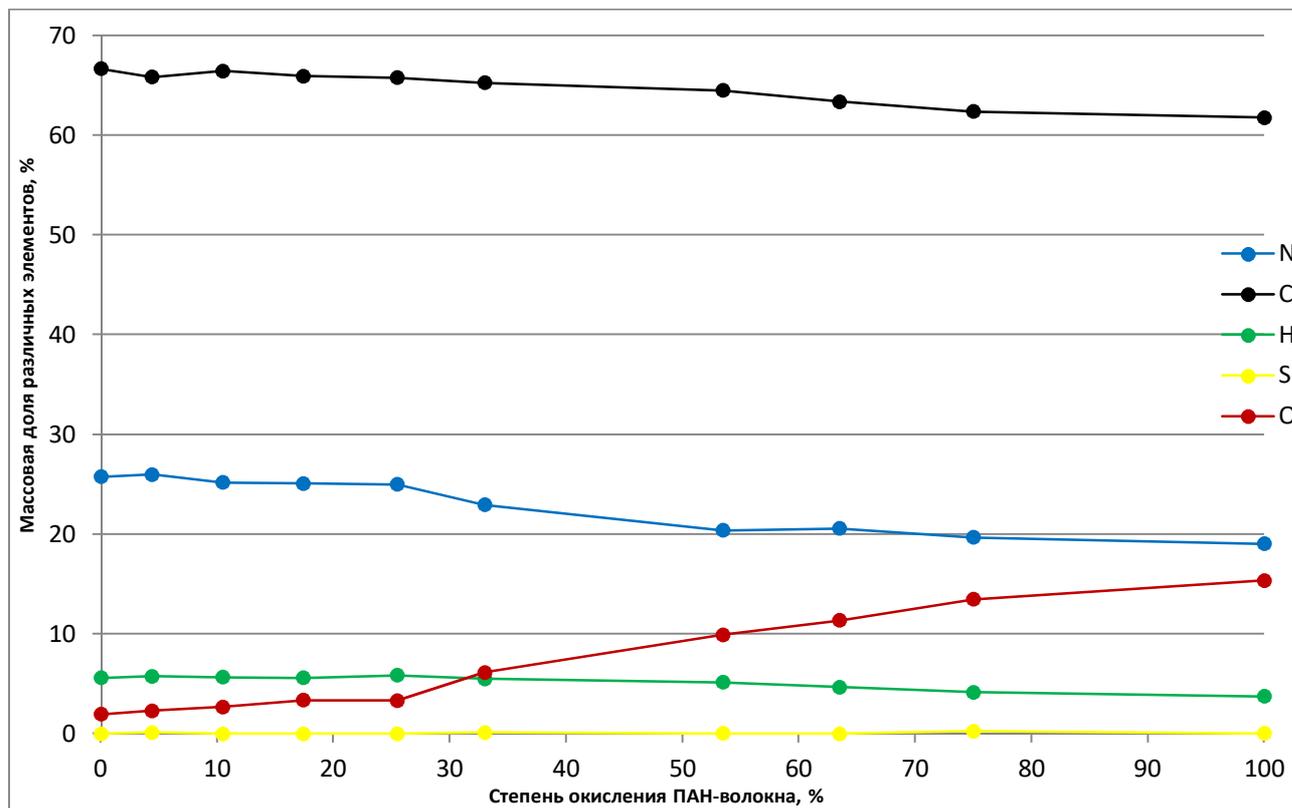


Рис. 2. Зависимости массовых долей элементов (C, N, O, H и S) от степени окисления волокна

Одной из важнейших особенностей процесса окисления ПАН-волокон, характерной для окисления любого органического соединения, является его экзотермичность. Выделяющееся в результате реакции тепло в случае нарушения технологического режима термостабилизации ПАН-волокон, может неконтролируемо повысить температуру волокна и привести к его разрушению вследствие преобладания деструктивных процессов.

Для оценки последовательности протекания реакции, а также изменения величины их экзoeffекта в процессе термостабилизации ПАН-волокон были сняты кривые ДСК образцов с различной степенью окисления.

Анализ кривых, представленных на рис. 3, позволяет сделать вывод о наличии в ходе снятия тепловых эффектов двух стадий процесса термостабилизации, отличающихся по форме экзoeffекта. В начале окисления протекают реакции, для которых характерен относительно острый экзопик при температурах 215-300°C. Их интенсивность, оцененная по величине экзопика, снижается с ростом исходной степени окисления образцов, и после

степени окисления ~63,5 % они полностью уступают место второй стадии, качественно отличающейся по типу реакции.

Интенсивность второй реакции характеризуется выделением тепла в более широком диапазоне температур. Количественно оценить температуру начала этого типа реакции по положению экзопика не представляется возможным, поскольку на начальной стадии он экранируется острым экзопиком. Данные рис. 3 свидетельствуют о постепенном переходе (с ростом глубины термостабилизации ПАН-волокна) от одного типа реакции к другому.

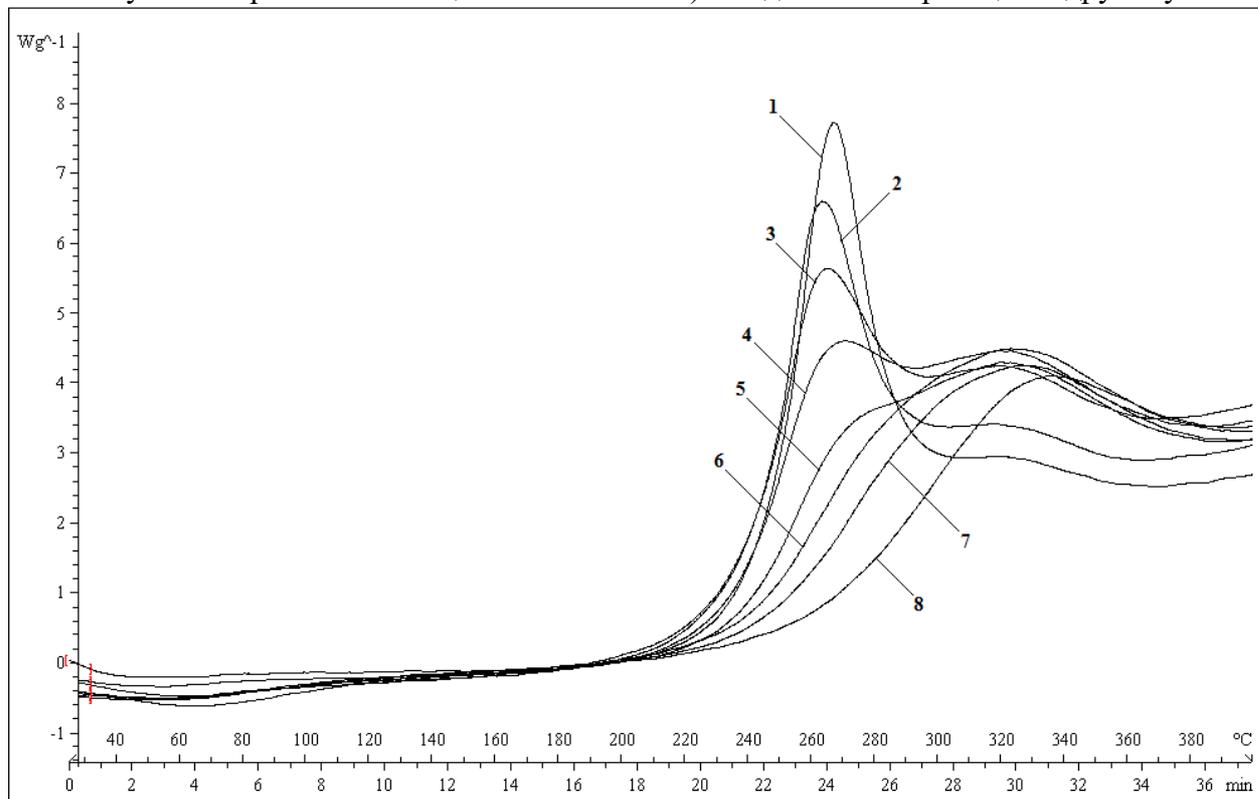
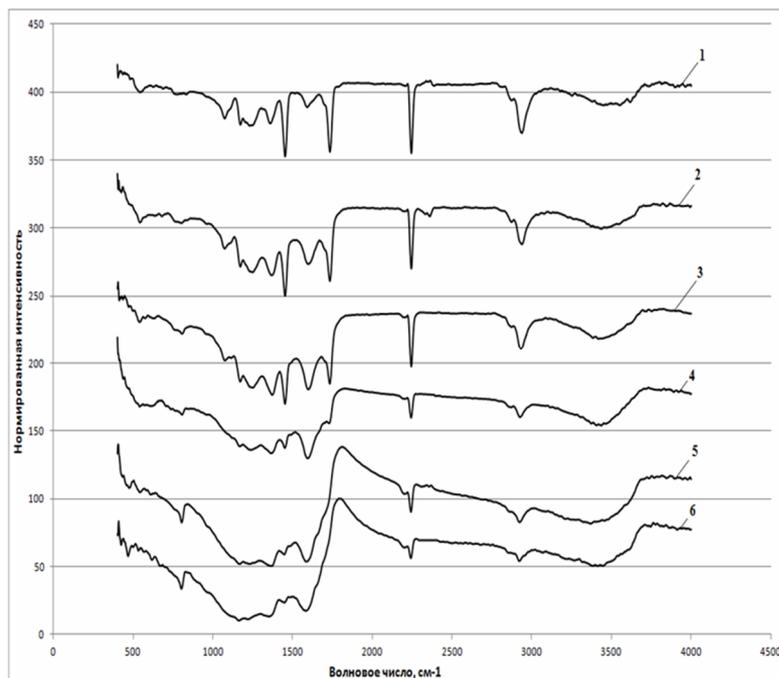


Рис. 3. Кривые ДСК (на воздухе) образцов ПАН-волокон с различной степенью окисления (%): 1) 0; 2) 10,5; 3) 25,5; 4) 33; 5) 53,5; 6) 63,5; 7) 75; 8) 100.

Для оценки структурных изменений в процессе термостабилизации ПАН-волокон были сняты ИК-спектры образцов с различной степенью окисления, которые показаны на рис. 4.

Характерными для спектров исходных ПАН-волокон полосами являются полоса $2243\text{--}2241\text{ см}^{-1}$, соответствующая колебаниям связи в нитрильной группе $\text{C}\equiv\text{N}$, полосы в областях $2931\text{--}2870$, $1460\text{--}1450$, $1380\text{--}1350$ и $1270\text{--}1220\text{ см}^{-1}$, соответствующие колебаниям связей в алифатических СН-группах ($-\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}_2-$ и $-\text{C}-\text{CH}_3$), а также полосы при 1734 , 1597 и 1169 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям связей в функциональных группах $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, COOH сомономеров: метилакрилата и итаконовой кислоты.

Самые заметные структурные изменения нашли отражение в уменьшении интенсивности полосы $\sim 2240\text{ см}^{-1}$, относящейся к группе $\text{C}\equiv\text{N}$ и уменьшении интенсивности полосы алифатических связей $\text{C}-\text{H}$. Эти изменения сопровождаются появлением и дальнейшим усилением плечеподобного пика с частотой $\sim 1750\text{ см}^{-1}$, соответствующего циклической структуре с $\text{C}=\text{O}$, полосы 1590 см^{-1} , относящейся к колебаниям сопряженных связей $\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{N}-\text{H}$, и полосы 810 см^{-1} , обусловленной колебаниями связи $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ в ароматической системе. Приведенные данные свидетельствуют о протекании определенных структурно-химических превращений: циклизации нитрильных групп, формировании полисопряженных $\text{C}=\text{C}$ -структур и образовании карбонильных и карбоксильных групп.



Волновые числа полос поглощения, см-1	Структурные группы
2243-2241	-C≡N
2931-2870	-C-H
1460-1450	-CH ₂ -, -C-CH ₃
1380-1350	-C-CH ₃
1734	C=O
1597	C-O-C
1169	-COOH
1590	C=N, C=C, N-H
810	C=C-H

Рис.4. ИК-спектры образцов ПАН-волокон с различной степенью окисления: 1) 0; 2) 10,5%; 3) 33%; 4) 53,5%; 5) 75%; 6) 100%.

ВЫВОДЫ

- ▶ Элементный анализ волокон, термостабилизированных до разных степеней окисления показал, что до степени окисления 25% преимущественно протекают реакции полимеризации нитрильных групп. На дальнейших стадиях протекают реакции окислительного дегидрирования, а в полностью окисленном волокне при насыщении кислородом образуются гидроксильные и карбонильные группы на краевых атомах углерода нафтиридиновых циклов.
- ▶ Анализ ДСК кривых показал, судя по форме кривых экзоэффекта, в начальной стадии протекают реакции, характеризующиеся острым экзопиком при температурах 215-300 °С. С ростом степени окисления ~63,5 % эти реакции уступают второй стадии качественно отличающихся по типу реакции.
- ▶ ИК-спектроскопия показала, что самые заметные изменения свидетельствуют о циклизации нитрильных групп, формировании полисопряженных C=C-структур и образовании карбоксильных и карбонильных групп.

ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ШЕРСТЯНОГО ВОЛОКНА К ГНИЕНИЮ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ НЕРАСТВОРИМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Е.Л. Владимирцева, Л.В. Шарнина, Э.Г. Шамсудинова

Ивановский государственный химико-технологический университет

Шерстяное волокно обладает целым рядом положительных свойств: оно пластично и эластично – шерстяные ткани прекрасно драпируются и мало мнутся; шерстяные волокна плохо проводят тепло и даже при низкой температуре тепло, создаваемое телом, в шерстяной одежде не теряется; шерсть может впитать до 20 % воды от своего веса и не создавать ощущения влажности. Вместе с тем, шерсть имеет низкую устойчивость к неблагоприятным факторам: это волокно менее прочно, чем остальные натуральные волокна, изделия из шерсти подвержены разрушающему воздействию микроорганизмов, им вредят личинки моли, шерстяная ткань портится от долгого пребывания на свету. Облагораживание шерсти представляет собой сложный многостадийный процесс с использованием разнообразных химических реагентов, в течение которого сложно избежать повреждения волокна.

На кафедре ХТВМ ИГХТУ уже не первый год разрабатывается способ улучшения свойств шерстяного волокна и придания ему качественно новых характеристик путем обработки шерсти дисперсией нерастворимых алюмосиликатов. То, что алюмосиликаты имеют в своем составе оксиды алюминия и кремния, а также свободные валентности, открывает широкие перспективы их 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; способность алюминия образовывать комплексы с красителями в крашении и т.п [1-3]. Способность шерстяного волокна сорбировать мельчайшие частицы алюмосиликатов из водной дисперсии была обоснована в работах [4, 5]. Наличие в порошках силикатов наноразмерной фракции, сорбируемой из водной дисперсии шерстяным волокном, может быть использовано для модификации свойств волокнообразующих полимеров при условии решения проблемы их прочного закрепления на полимерном субстрате.

Работа посвящена вопросу повышения устойчивости шерсти к гниению. Из всех природных волокон, шерстяное наиболее легко подвергается повреждениям микроорганизмов. Заселение шерсти ими происходит еще до стрижки животного. Некоторые из этих микроорганизмов способны не только сохранять жизнеспособность в процессе технологических операций производства пряжи, но и продолжать разрушительную деятельность на шерстяных тканях и в готовых изделиях. Повышенная влажность и контакт шерсти с почвой также способствуют развитию биоповреждений.

Традиционно для защиты шерсти от биоповреждений материал обрабатывали биоцидными препаратами (фунгицидами и бактерицидами). Однако известно, что эти препараты могут быть токсичны для человека и окружающей среды. Нанесение на волокно защитного полимерного покрытия также не решает проблемы, поскольку значительно ухудшает гриф материала и негативно влияет на гигиенические свойства шерсти [6].

Для обработки шерстяного волокна в работе использовались природные глины (см. табл. 1), отличающиеся дисперсным и химическим составом и синтетический алюмосиликат (САС) [1]. САС является побочным продуктом, образующийся при производстве фторида алюминия, выпускаемого Череповецким химическим комбинатом и представляет собой

тонкодисперсный практически нерастворимый кристаллический порошок белого цвета и в отличие от природных алюмосиликатов, кроме нерастворимой фракции (оксиды кремния и алюминия), имеет растворимую составляющую фторида алюминия, массовая доля которого 2 - 8 %).

Таблица 1

Алюмосиликаты		Состав	Цвет
Глины	Лежневская	$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 55:30:20$ Примеси: $\text{TiO}_2:\text{CaO}+\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3$	Коричневый
	Никифоровская		Рыжий
	Коноховская		Коричневый
	Малоступкинская		Коричневый
	Волкушинская		Коричневый
	Веселовская	Основа: $x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{TiO}_2 \approx 55:30:20$ Примеси: $\text{Fe}_2\text{O}_3:\text{CaO}+\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3$	Серый
	Часовьярская	Серый	
Бентонит		$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 60:30:10$ Примеси: $\text{TiO}_2:\text{CaO}+\text{MgO}:\text{K}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_3$	Бежевый
САС		$x\text{SiO}_2:y\text{Al}_2\text{O}_3:z\text{AlF}_3$	Белый

Нанесение алюмосиликатов на волокно осуществлялось из водной дисперсии при постоянном перемешивании в шейк-установке марки «water bath shaker type 357». Обработка проводилась при определенных ранее оптимальных параметрах: соотношение волокно:минерал:вода = 1:1:100; температура - 22-25 °С; время – 30 мин., после чего волокно тщательно отмывали от незафиксированных частиц алюмосиликатов и высушивали [4].

Для оценки устойчивости шерсти к гниению проводили испытания, в ходе которых волокно выдерживалось в течение 30 суток во влажной земле при температуре 22-25 °С, после чего по стандартной методике определялась степень разрушения керотина [7]. Результаты представлены в табл.2.

Таблица 2

Алюмосиликаты		Степень повреждения керотина (почвенный метод), %	Привес волокна после обработки дисперсией алюмосиликатов, %
Необработанная шерсть		82,7	0
Глины	Лежневская	34,3	4,0
	Никифоровская	34,4	1,0
	Коноховская	26,3	6,8
	Малоступкинская	81,0	4,8
	Волкушинская	24,8	2,6
	Веселовская	14,7	3,1
	Часовьярская	16,3	2,1
Бентонит		10,2	5,3
САС		14,9	3,5

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что модификация шерстяного волокна порошками глинистых минералов надежно предохраняет его от действия гнилостных бактерий, снижая степень повреждения на 50-60 %. Исключение

составляет Малоступкинская глина, присутствие которой в волокне практически не изменяет сопротивление шерсти к гниению.

Предположили, что качество отделки зависит от количества сорбированного шерстью порошка минералов. Однако сравнительный анализ устойчивости шерстяного волокна к гниению и изменения массы шерсти при обработке дисперсией алюмосиликатов (см. табл.2) не выявил прямой зависимости между количеством закрепленного в волокне порошка и улучшением противогнилостных свойств. Следовательно, в первую очередь на повышение биоцидности шерсти влияет химический состав минералов: лучшие результаты были получены при обработке волокна светлыми глинами с низким содержанием солей железа (Веселовская, Часовъярская) (см. табл.1), а также бентонитом и синтетическим алюмосиликатом.

Таким образом, можно констатировать, что безопасная с экологической точки зрения модификация шерсти алюмосиликатами, наличие всего лишь 2-6 % минералов на поверхности волокон позволяет в несколько раз снизить их повреждаемость микроорганизмами. Это имеет важное практическое значение и может быть использовано для производства изделий из натуральной шерсти, которые эксплуатируются в условиях повышенной влажности и контакта с землей.

Литература:

1. Куколев, Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов/ Г.В. Куколев.- М.: Высшая школа, 1966.- 463 с.
2. Хвала, А. Текстильные вспомогательные вещества. Ч.2 /А. Хвала, В. Ангер. М.: Легпромбытиздат, 1991. - 431 с.
3. Мельников, Б.Н. Применение красителей /Б.Н.Мельников, П.В.Морыганов - М.: Легкая индустрия, 1971. - 264 с.
4. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Блиничева И.Б. и др. Исследование сорбции алюмосиликатов шерстяным волокном // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2010. № 8.- С.50-54
5. Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В., Желнова А.С. Оценка сорбционных свойств шерстяного волокна по отношению к нерастворимым алюмосиликатам // Сб. мат-лов XIII Международного семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы» Smartex-2010. - Иваново. 2010. С.162-163
6. Хазанов Г.И. Классификация способов биозащиты текстильных материалов /Г.И.Хазанов // Текстильная химия.- 1998.- Спец.выпуск.- С.35-37
7. Лувшис Л.А. Технический контроль в ткачестве и отделке шерстяных тканей /Л.А. Лувшис, Е.И. Биренбаум . - Легкая индустрия, 1971. - 264 с.

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

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТКАНЕЙ ОТ УСЛОВИЙ ОБРАБОТКИ И ПАРАМЕТРОВ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ПОЛЯ ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ХИМИКО-ТЕКСТИЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ

О.Г. Циркина¹, А.Л. Никифоров²

¹Ивановская государственная текстильная академия,

²Ивановский государственный химико-технологический университет

Получены зависимости основной диэлектрической характеристики материала – тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для хлопчатобумажных, льняных, вискозно-штапельных, хлопкополиэфирных полотен, а также для тканей из полиэфирных и полиамидных волокон от частоты внешнего электромагнитного поля, температуры, состава и количества нанесенных на ткань пропиточных растворов.

Выявлено, что для воздушно-сухих суровых целлюлозосодержащих тканей, поступающих в отделочное производство, показатель диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ практически не зависит от температуры ткани во всем исследованном температурном диапазоне от 20 до 160⁰С. Это объясняется тем, что кратковременный нагрев сухих материалов до 140÷160⁰С, волокна которых изначально защищены природными воскообразными веществами, не приводит к значимым изменениям в структуре полимера. Кроме того, целлюлоза является полярным жесткоцепным полимером, поэтому для нее в сухом состоянии свойственна только дипольно-групповая поляризация, следовательно, она плохо нагревается в поле токов высокой частоты (ТВЧ).

В среднеполярных материалах, таких как ткани из полиэфирных волокон, основным видом поляризации является электронная, протекающая без выделения тепла, поэтому в воздушно-сухом состоянии они также характеризуются низкими значениями диэлектрических потерь и слабо нагреваются в ВЧ-поле.

Для полярных диэлектриков (ткани из полиамидных волокон) характерны дипольно-групповая и дипольно-сегментальная виды поляризации. При помещении такого материала в ВЧ-поле его полярные элементы будут ориентироваться вдоль линий напряженности поля согласно полярности, поэтому подобные материалы имеют бóльшие значения диэлектрических потерь. Отмечено, что у полярного полиамидного волокна величина показателя диэлектрических потерь на порядок выше, чем у среднеполярного полиэфирного. Более высокий коэффициент диэлектрических потерь хлопчатобумажной ткани по сравнению с полиэфирной, объясняется бóльшим количеством сорбированной из воздуха влаги, присутствующей в целлюлозном волокне.

Частотные зависимости $\text{tg}\delta$ полиэфирной, вискозно-штапельной и хлопчатобумажной тканей в сухом состоянии имеют вид кривых с ярко выраженным максимумом. Наличие такого рода экстремумов обусловлено резонансом при совпадении частоты колебаний электромагнитного поля с собственной частотой колебаний молекул воды, содержащейся в волокне. Количество этой влаги (1÷12%, в зависимости от природы волокна) недостаточно для того, чтобы повлиять на величину $\text{tg}\delta$ материалов во всем частотном диапазоне, как это бывает при более высоких значениях влажности, но достаточно для того, чтобы проявиться на резонансной частоте (10⁸ Гц) воды [1]. После удаления кондиционной влаги, значение $\text{tg}\delta$ в точке экстремума резко уменьшается, что подтверждает правильность предложенного объяснения.

На следующем этапе работы нами произведена оценка влияния параметров электромагнитного поля - частоты и напряженности - на величину диэлектрических потерь текстильных материалов при проведении химико-текстильных процессов. Значение коэффициента диэлектрических потерь увеличивается с повышением частоты внешнего электромагнитного поля. При этом выявлено, что нагрев материалов в поле ТВЧ будет одинаково эффективен для любых мокроотжатых тканей, вне зависимости от их происхождения. Поскольку величина напряженности влияет, прежде всего, на скорость удаления влаги из материала, то вслед за уменьшением влагосодержания ткани, экспоненциально уменьшается диэлектрическая проницаемость материала ϵ и экстремально (с максимумом на 30-40%) уменьшается величина $\text{tg}\delta$ [2].

Эффективность химико-текстильных процессов, реализуемых с использованием энергии электромагнитных колебаний, в значительной мере зависит от напряженности электрического поля. С теоретической точки зрения мощность, выделяющаяся в единице объема диэлектрика в виде тепла, прямо пропорциональна величине квадрата напряженности поля. Поскольку величина напряженности оказывает влияние на скорость сушки и, соответственно, на величины $\text{tg}\delta$ и ϵ , то для каждого технологического процесса нами была выявлена взаимосвязь между величиной напряженности поля и диэлектрическими показателями тканей.

Необходимо также отметить, что от величины напряженности электрического поля зависит и электрическая прочность обрабатываемого диэлектрика. Электрическая прочность кристаллических полимеров, содержащих кристаллическую и аморфную фазу, зависит как от степени кристалличности, так и от особенностей надмолекулярной структуры. При этом с увеличением степени кристалличности полимера возрастает и его электрическая прочность, а наличие неоднородностей макромолекулярной организации материала приводит к снижению данного показателя. Пробой диэлектрика может происходить при увеличении проводимости материала или с ростом значения коэффициента диэлектрических потерь, поэтому и с этой точки зрения необходимо строго подбирать электролитный состав технологических растворов и контролировать концентрации его основных компонентов. Большинство технологических составов, наносимых на текстильный материал при их химической отделке, имеет достаточно высокий электролитный состав. Поэтому при проведении исследований во избежание электрического пробоя мы использовали изолирующие чехлы из полимерных пленочных и тканых материалов (полипропилен, фторопласт, лавсан) внутри которых размещался образец. В ходе исследований величина напряженности поля изменялась от 50 до 250 В/мм.

Выявлены общие закономерности, свойственные всем технологическим процессам. При напряженности электрического поля 50 В/мм материал практически не нагревается, поэтому величина $\text{tg}\delta$ остается на уровне, соответствующем исходной мокроотжатой ткани. При значениях 100 В/мм и 150 В/мм начинается разогрев материала, влагосодержание постепенно уменьшается, соответственно величина $\text{tg}\delta$ возрастает. Полученное индивидуально для каждого процесса отделки максимальное значение $\text{tg}\delta$ свидетельствует о том, что при напряженности поля 150 В/мм за определенный отрезок времени ВЧ-обработки влагосодержание материалов приближается к своему оптимальному значению (30-40%), что с точки зрения эффективности процесса характеризуется высоким значением тепловой мощности, выделяющейся в объеме материала. Однако за 6 – 8 с пребывания в поле ТВЧ материал не успевает полностью высохнуть, поэтому красители и аппреты практически не фиксируются структурой волокна, что доказывает неудовлетворительная устойчивость получаемых окрасок и эффектов заключительной отделки. Отмечено, что для всех рассмотренных процессов при напряженности поля 250 В/мм протекает термическая деструкция волокна; а при проведении процессов подготовки наблюдается электрический пробой материала. В указанных условиях краситель не успевает продиффундировать вглубь

волокна, а закрепляется лишь в тонком поверхностном слое материала, что негативно сказывается на прочности окраски.

Наилучшие результаты были получены при обработке материалов в ВЧ-поле с напряженностью 200 В/мм, при этом, как показали дальнейшие исследования, текстильные материалы приобретают высокие качественные показатели, сопоставимые с полученными по традиционным технологиям. Поэтому общей рекомендацией для проведения химико-текстильных процессов является обработка тканей в поле ТВЧ с напряженностью 200 В/мм.

Литература:

1. Побединский В.С., Никифоров А.Л. Диэлектрические свойства текстильных материалов./Деп.в ЦНИИТЭЛепром 25.04.88. - №2416-ЛП88. – Иваново. – 1988. – С.25.
2. Циркина О.Г. и др. Комплексная оценка диэлектрических характеристик текстильных материалов с целью определения энергетически выгодного режима их обработки //Известия вузов. Технология текстильной промышленности.–2008.–№ 6.–С.85-88.

*Работа выполнена на базе НИИ термодинамики и кинетики химических процессов

УДК 677.31.02

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНЫХ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОБЪЕМНОЙ КАВИТАЦИИ

Ю.Г. Сарибекова, О.Я. Семешко, С.А. Мясников

Херсонский национальный технический университет

Химический состав и структура волокон шерсти определяют потребительские свойства шерстяных текстильных материалов. Шерстяные волокна обладают значительным удлинением, подвержены потере прочности, нежелательной усадке и свойлачиванию не только в процессе эксплуатации, но и в процессе отделки (например, при промывке, белении и крашении). Эти специфические свойства шерстяного волокна обусловлены его гистологическим строением, а именно наличием чешуйчатого слоя, а также упругостью и извитостью. Кроме того, кутикула препятствует проникновению внутрь волокна красителей и других текстильно-вспомогательных веществ.

Направленное изменение поверхности волокна с максимальным сохранением его природных свойств позволит в определенной степени улучшить их технологические показатели, повышая потребительские свойства выпускаемых текстильных материалов. Все применяемые способы модификации шерсти основаны на частичной деструкции поверхности кутикулы, что приводит к изменению свойств поверхности волокна, повышению его сорбционной способности по отношению к воде и технологическим растворам, а также снижению свойлачивания шерстяного волокна. На сегодняшний день

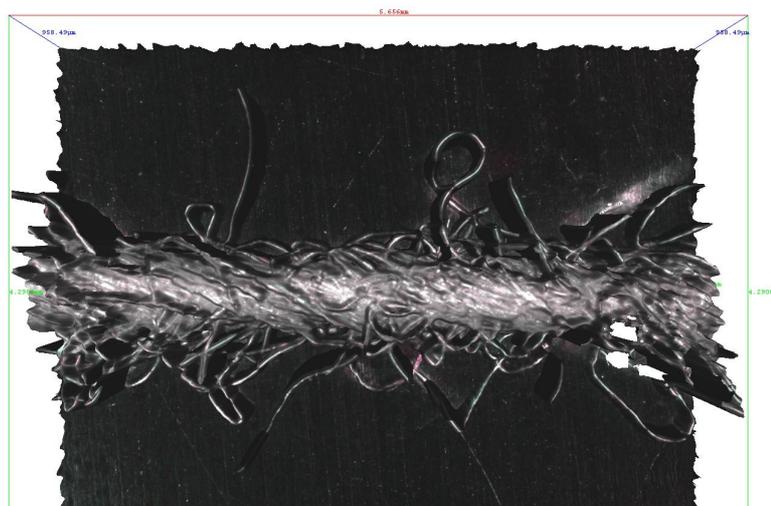
модификацию поверхности текстильных материалов из шерсти осуществляют химическими, биологическими, а также современными нетрадиционными физическими способами, основанными на использовании ультразвука, надкритических жидкостей, плазмы. Считается, что на сегодняшний день с точки зрения эффективности и экологичности наиболее перспективными являются физические методы модификации текстильных материалов.

Так, в России уже накоплен большой опыт практического промышленного использования плазменной технологии для обработки шерстяных тканей при подготовке их под печать активными и кислотными красителями. В ОАО «Павлопосадские шали» с 1991 года работает несколько промышленных установок для обработки шерстяных тканей в плазме тлеющего разряда при пониженном давлении. Однако в Украине данный способ подготовки тканей не был внедрен.

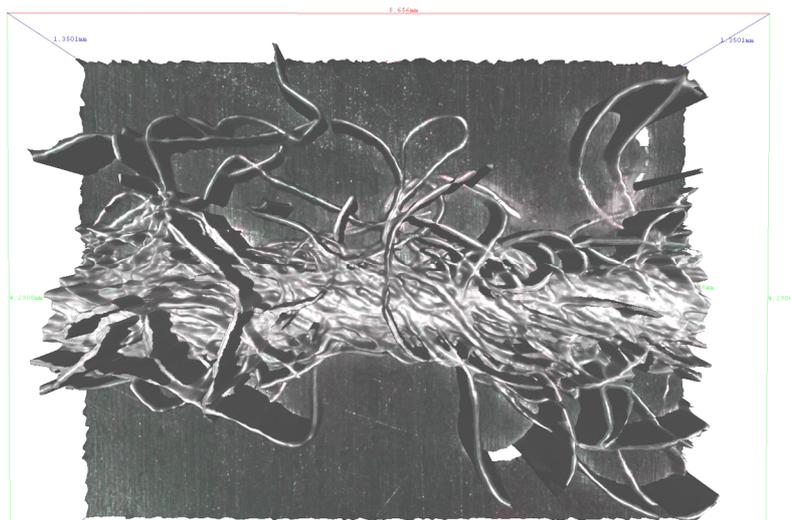
В связи с этим в конце XX века были продолжены масштабные исследования применения высоковольтного электрического импульсного разряда в жидкости для интенсификации процессов текстильной промышленности, в частности для модификации натуральных волокон. По нашему мнению из всех существующих на сегодняшний день физических методов модификации шерстяных текстильных материалов наиболее перспективным является применение электроразрядной нелинейной объемной кавитации (ЭРНОК), которая возникает в результате прохождения через жидкость импульсных электрических разрядов. Ранее, при разработке технологии очистки шерстяного волокна от природных загрязнений, методом термогравикалориметрии установлено, что в результате воздействия комплекса физико-механических факторов ЭРНОК повышаются сорбционные свойства шерсти.

С целью сравнительной оценки способов модификации шерстяных текстильных материалов проведено исследование влияния способа обработки на геометрические и физико-механические свойства шерстяной ровницы. Модификацию шерстяной ровницы проводили химическим способом путем хлорирования и обработки пероксидом водорода, а также физическим способом с применением ЭРНОК. Полученные образцы исследовали современными и классическими способами.

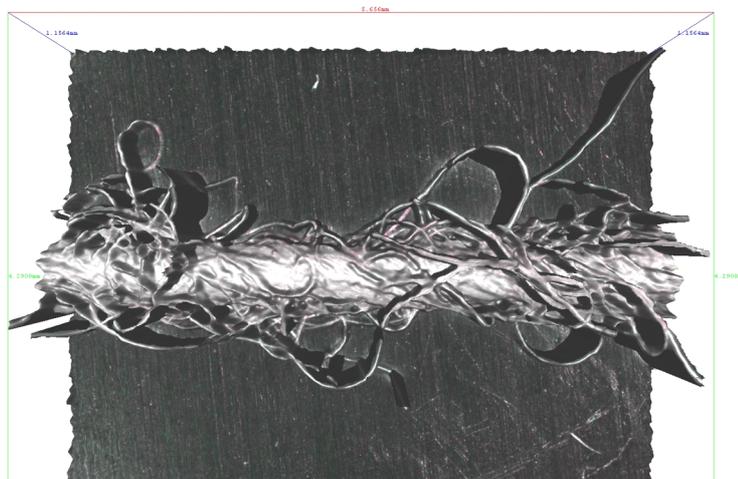
Одним из самых передовых методов исследования поверхности материалов - методом лазерного сканирования с помощью профилограф-профилометра, изучалось влияние способа обработки на изменение диаметра шерстяной ровницы (рис. 1).



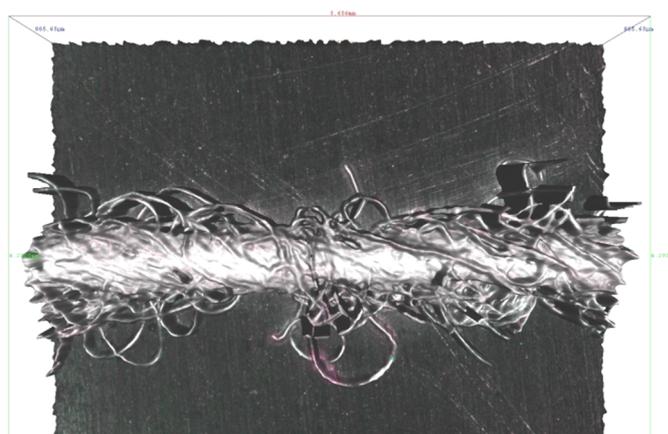
a)



а)



б)



в)

Рис. 1. Влияние способа модификации на поверхность шерстяной ровницы:
а) хлорирование;
б) пероксидная обработка;
в) электроразрядная обработка;
г) необработанная ровница

Лазерное сканирование поверхности шерстяной ровницы показало наиболее существенные структурные изменения образцов, которые были подвергнуты пероксидной обработке и хлорированию. Хотя хлор и агрессивно воздействует на волокно шерсти, однако пероксидная обработка наиболее сильно повредила структуру волокна. Электроразрядная обработка привела лишь к поверхностному неглубокому изменению структуры ровницы.

Также в ходе исследования была установлена зависимость физико-механических свойств шерсти от способа обработки. Оценку степени модификации поверхности шерсти осуществляли комплексно по следующим показателям: белизна, усадка, относительное изменение массы образца после обработки, относительная разрывная нагрузка (табл. 1).

Таблица 1

Влияние способа модификации на качество шерстяной ровницы

Способ модификации	Качественные показатели			
	белизна, %	усадка, У, %	относительное изменение массы, Δm , %	относительная разрывная нагрузка, P_0 , сН/текс
Хлорирование	49	1,5	2,5	7,30
Пероксидная обработка	65	2,4	1,8	7,26
Электроразрядная обработка	60,5	1,5	0,8	9,41
Необработанная ровница	58,7	-	-	9,73

Результаты исследований подтвердили тот факт, что физико-механические свойства шерстяной ровницы зависят от способа обработки. Обработка хлором, так же как и воздействие ЭРНОК приводит к незначительной усадке ровницы, однако при хлорировании наблюдается существенное пожелтение образца, о чем свидетельствует снижение показателя белизны на 9,7% по сравнению с необработанной ровницей. Также следует отметить, что хлорирование сопровождается наибольшей потерей массы и снижением относительной разрывной нагрузки образцов. Таким образом, обработка хлорсодержащими препаратами оказывает негативное влияние на качество шерсти.

В результате пероксидной обработки достигается наиболее значительное повышение белизны шерсти – до 65%, однако усадка при этом составляет 2,4% (это выше чем при хлорировании и электроразрядной обработке), а относительная разрывная нагрузка снижается с 9,73 до 7,26 сН/текс. По нашему мнению снижению прочностных характеристик шерстяной ровницы при пероксидной обработке способствует воздействие повышенной температуры (50°C-55°C). Воздействие ЭРНОК не приводит к значительному повышению белизны, однако при электроразрядной обработке наблюдается наименьшая усадка, потеря массы и снижение относительной разрывной нагрузки шерстяной ровницы, что свидетельствует о наименьшей степени повреждения шерсти.

Таким образом, на основе комплексных исследований физико-механических свойств шерстяной ровницы установлено, что электроразрядная обработка является наиболее высокоэффективным и экологически безопасным способом модификации шерстяного волокна с целью его облагораживания.

ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

А.К. Изгородин, Ю.В. Коноплев

Ивановская государственная текстильная академия

Для получения порошка, иммобилизуемого в волокнистую основу, желательно использовать монокристаллические образцы, отличающиеся повышенной чистотой и кристаллографической ориентацией (КГО), что благоприятно сказывается на функциональных свойствах нанокomпозитов. В общем случае задание полной пространственной КГО сводится к указанию кристаллографических направлений $[h_1k_1l_1]$, $[h_2k_2l_2]$ и $[h_3k_3l_3]$, которые с определённой точностью должны совпадать с геометрическими осями заготовки XYZ. Наиболее полную информацию о КГО можно получить методом построения и анализа полюсных фигур [1].

В настоящей работе изложен дифрактометрический метод текстурного анализа никелевых сплавов. Запись текстурдифрактограмм методом наклона по схеме «на отражение» проводили на дифрактометре ДРОН-3 в характеристическом $\text{CuK}\alpha_1$ излучении с использованием текстурной приставки.

С целью модернизации технологии монокристаллического литья в качестве объектов исследования использовали прямоугольные образцы, изготовленные по различным технологическим режимам.

Для записи текстурдифрактограммы, соответствующей интерференции НКЛ, плоскую поверхность образца q (рис.1) устанавливали под углом θ к направлению первичного луча s_0 , а счётчик – под углом 2θ к s_0 . Эти углы не изменяли при записи текстурдифрактограммы с индексами интерференции НКЛ. Ось x , совпадающая с нормалью к плоскости образца, являлась осью вращения образца в своей плоскости, т.е. образец совершал один полный оборот вокруг этой оси в процессе съёмки (угол β изменялся при этом от 0 до 360°).

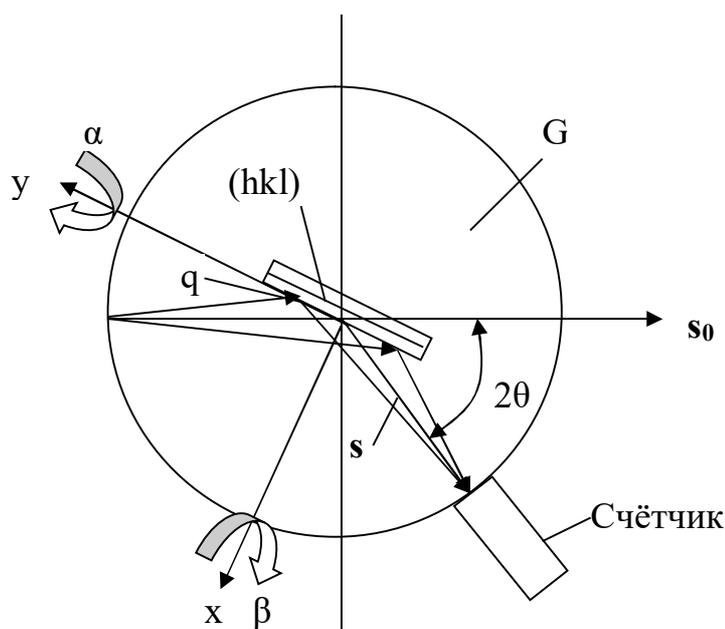


Рис.1

Определение углов β проводили с помощью заранее построенной прозрачной линейки с нанесённым угловым масштабом. Её получали, учитывая скорости перемещения ленты самописца и вращения образца в своей плоскости. Поворот образца вокруг оси y , параллельной плоскости гониометра G , изменял угол его наклона α , который был равен углу между осью x и плоскостью G . Угол наклона изменяли дискретно, с шагом $\Delta\alpha$, в пределах от 0 до 70° , т.к. при больших углах α резко возрастает поправка на *дефокусировку*, которая обусловлена выходом части облучаемой поверхности из фокусирующего положения по Брэггу–Брентано.

Прямые полюсные фигуры (ППР) строили следующим образом. В положении счётчика, соответствующем углу 2θ для заданной системы плоскостей $\{hkl\}$, при различных значениях углов α проводили съёмку серии текстурдифрактограмм, вращая образец в своей плоскости ($\beta = 0 \div 360^\circ$). Затем, измеренную на текстурдифрактограммах интенсивность рефлексов при различных углах α и β заносили в таблицы. По данным таблиц на сетке Болдырева отмечали зоны с отличной от нуля интенсивностью, положение которых задавалось углами α и β . Эти зоны соответствуют нормальям к отражающим кристаллографическим плоскостям $\{hkl\}$. Индексы отражающих плоскостей определяются выставленным углом рассеяния 2θ .

При наложении кальки, с отмеченными на ней зонами, на стандартные сетки для кубической системы с разными осями проекции [1] определяли кристаллографическую плоскость, совпадающую или близкую к плоскости шлифа, а также кристаллографические направления, совпадающие или близкие к направлению оси Z , X и Y .

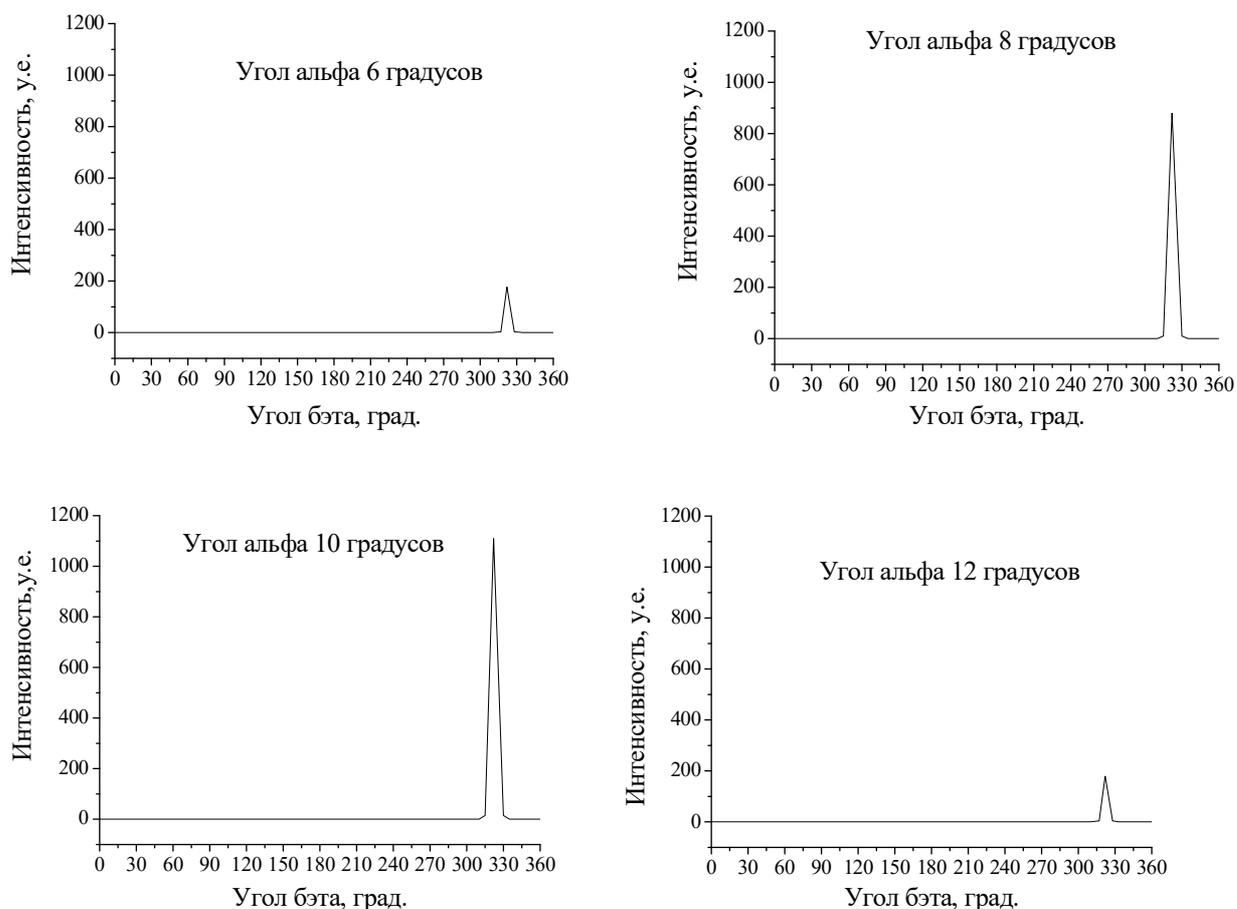


Рис.2

В качестве примера на рис.2 представлена серия текстурдифрактограмм для интерференции $\{110\}$ фазы Ni_3Al образца 1, позволяющая определить на сетке Болдырева зону с углами $\alpha=6-12^\circ$ и $\beta=315-325^\circ$, которые соответствуют нормальям к кристаллографическим плоскостям (110) на полюсной фигуре (рис.3). При построении ППФ образца 1 использовали рефлексы $\{220\}$, которые соответствуют углу дифракции $2\theta = 75^\circ$, а также рефлексы $\{111\}$ с углом дифракции $2\theta = 43.8^\circ$. Приведенная полюсная фигура примерно соответствует стандартной сетке для кубической системы с осью проекции $[110]$. Отличие состоит в том, что нормаль к плоскости (110) смещена от центра проекции на угол $\alpha = 10^\circ$ в направлении угла $\beta = 320^\circ$. Это значит, что угол между нормалью к плоскости шлифа и нормалью к кристаллографической плоскости (110) составляет 10° . Указанное несоответствие обусловлено неточностью изготовления плоскости шлифа. После корректировки положения плоскости шлифа и совмещения полюсной фигуры со стандартной сеткой можно найти индексы кристаллографических направлений, которые совпадают с геометрическими осями заготовки или отклонены на некоторый угол.

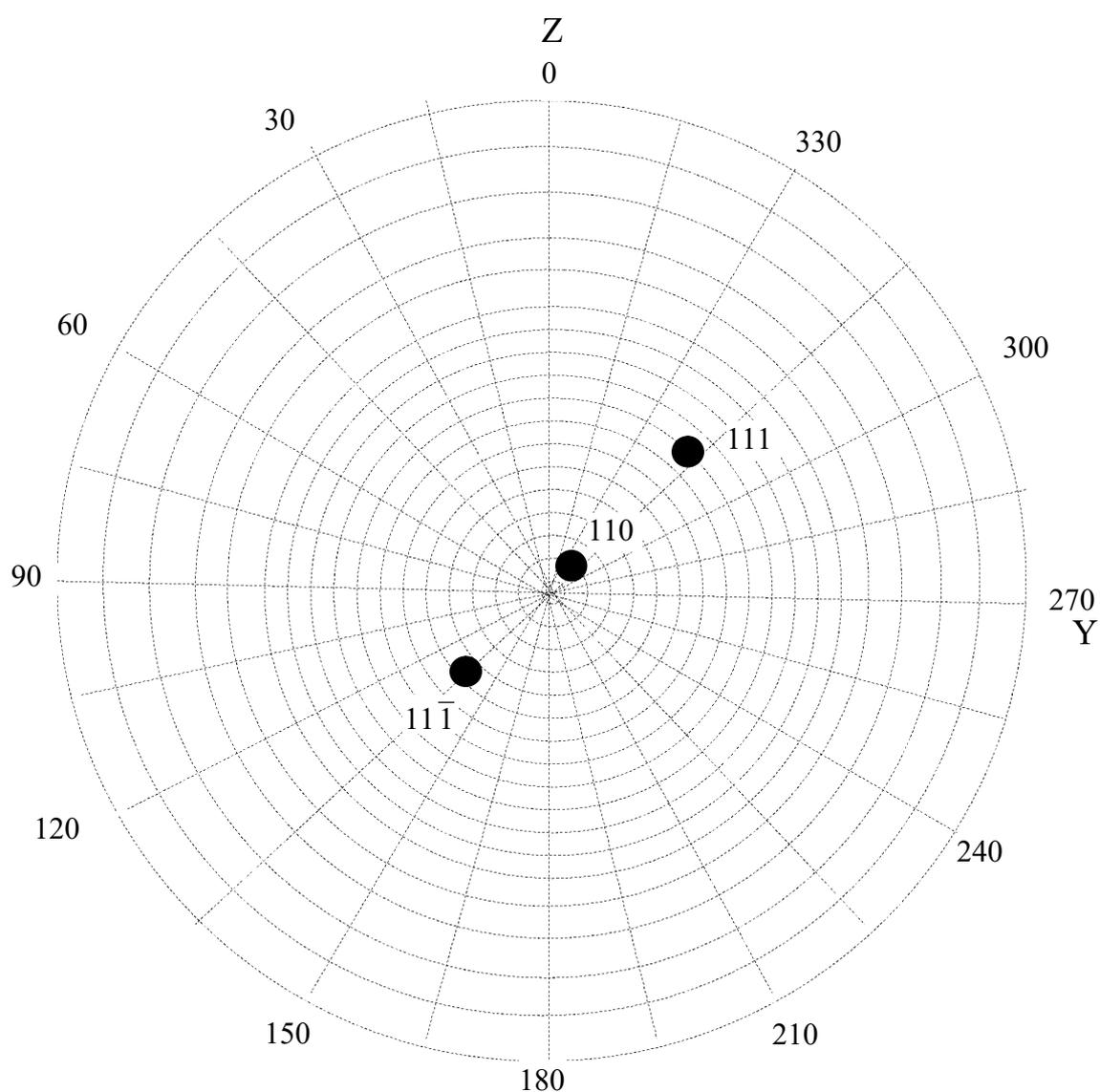


Рис.3

Для образца 1 это следующие кристаллографические направления и углы отклонения: $[110]$, $[1\bar{1}1]$ и $[\bar{1}11]$, $\alpha_{110}^X = 0^\circ$, $\alpha_{1\bar{1}1}^Y = 10^\circ$ и $\alpha_{\bar{1}11}^Z = 10^\circ$.

Полюсные фигуры образцов 2 и 3 приведены на рис.4 и 5. Для расшифровки этих ППФ использовали ту же стандартную сетку, что и в предыдущем случае. Угол между нормалью к плоскости шлифа и нормалью к кристаллографической плоскости (110) на рис.4 - 2° , а на рис.5 - 10° . После корректировки положения плоскости шлифа были получены следующие кристаллографические направления и углы отклонения: для образца 2 $[110]$, $[001]$ и $[1\bar{1}1]$, $\alpha_{110}^X = 0$, $\alpha_{001}^Y = 14^\circ$ и $\alpha_{1\bar{1}0}^Z = 14^\circ$, а для образца 3 - $[110]$, $[\bar{1}11]$ и $[001]$, $\alpha_{110}^X = 0^\circ$, $\alpha_{110}^Y = 0^\circ$ и $\alpha_{001}^Z = 0^\circ$.

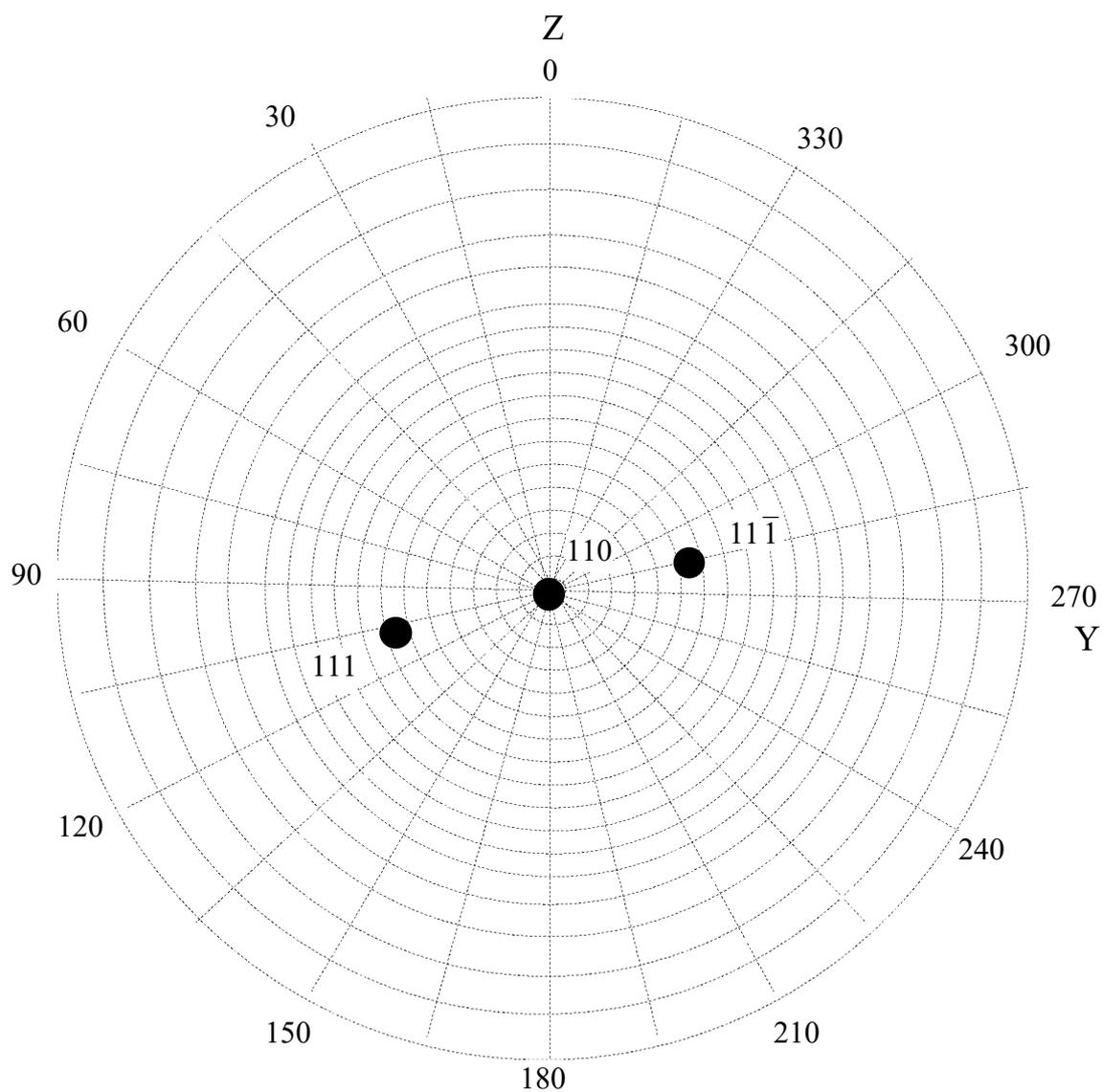


Рис.4

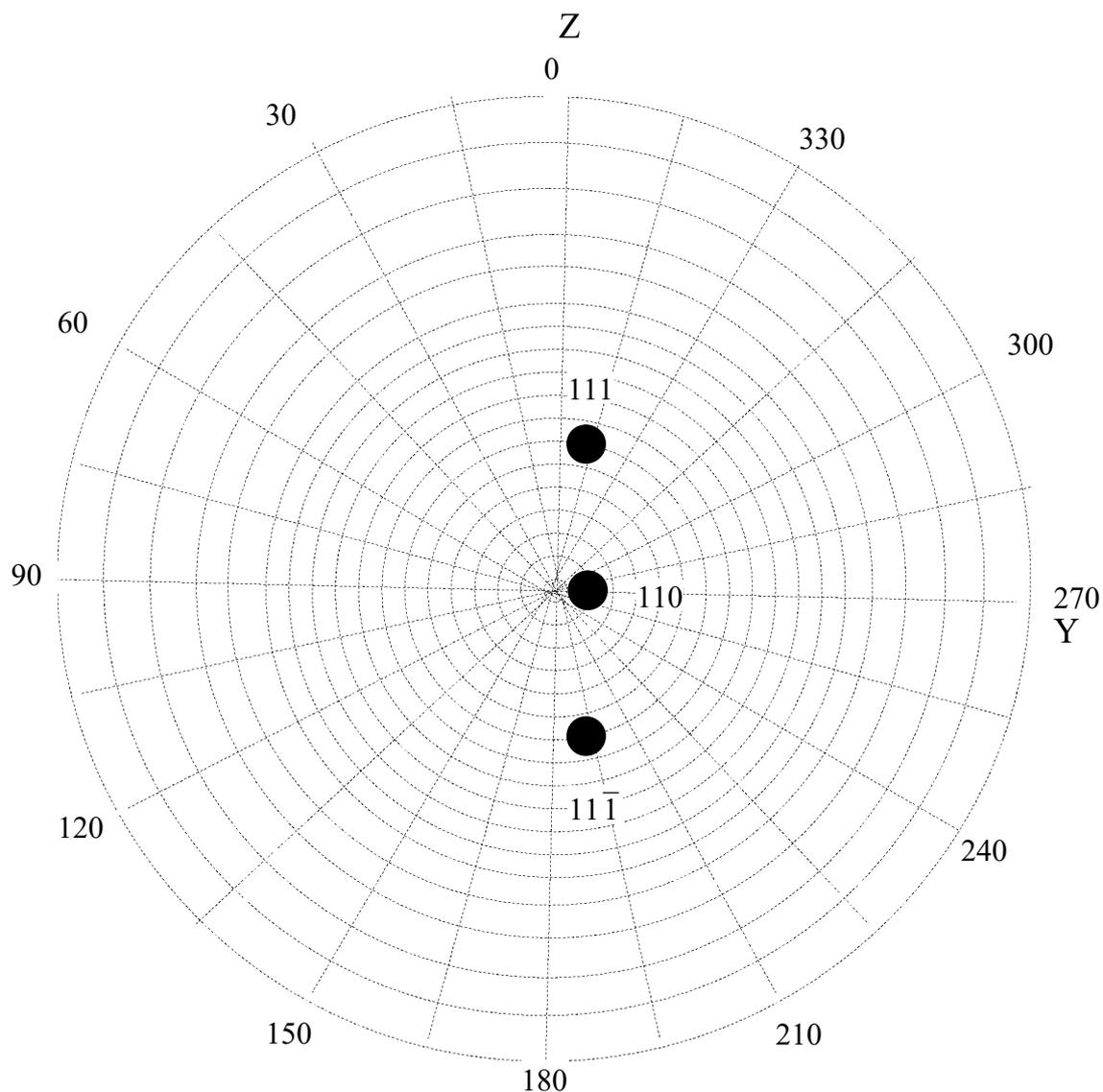


Рис.5

ППФ образца 4 представлена на рис.6. Она построена по результатам измерения интенсивности рефлексов $\{220\}$ и $\{111\}$, как в предыдущих случаях, а также рефлексов $\{200\}$ с углом дифракции $2\theta = 51^\circ$. Ей по-прежнему соответствует стандартная сетка с осью проекции $[110]$. Однако текстура у образца 4, как следует из ППФ, двухкомпонентная. Угол между нормалью к плоскости шлифа и двумя компонентами текстуры – 14 и 18° . Кристаллографические направления и углы отклонения, установленные для двух компонент текстуры в результате анализа ППФ, следующие:

первая компонента – $[110]$, $[\bar{3}35]$ и $[3\bar{3}5]$, углы отклонения от кристаллографических направлений $[110]$, $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$ равны $\alpha_{110}^X = 0^\circ$, $\alpha_{\bar{1}10}^Y = 10^\circ$ и $\alpha_{\bar{1}\bar{1}1}^Z = 10^\circ$;

вторая компонента - $[110]$, $[\bar{1}13]$ и $[5\bar{5}3]$, углы отклонения от кристаллографических направлений $[110]$, $[\bar{1}11]$ и $[1\bar{1}1]$ равны $\alpha_{110}^X = 4^\circ$, $\alpha_{\bar{1}10}^Y = 25^\circ$ и $\alpha_{\bar{1}\bar{1}1}^Z = 5^\circ$.

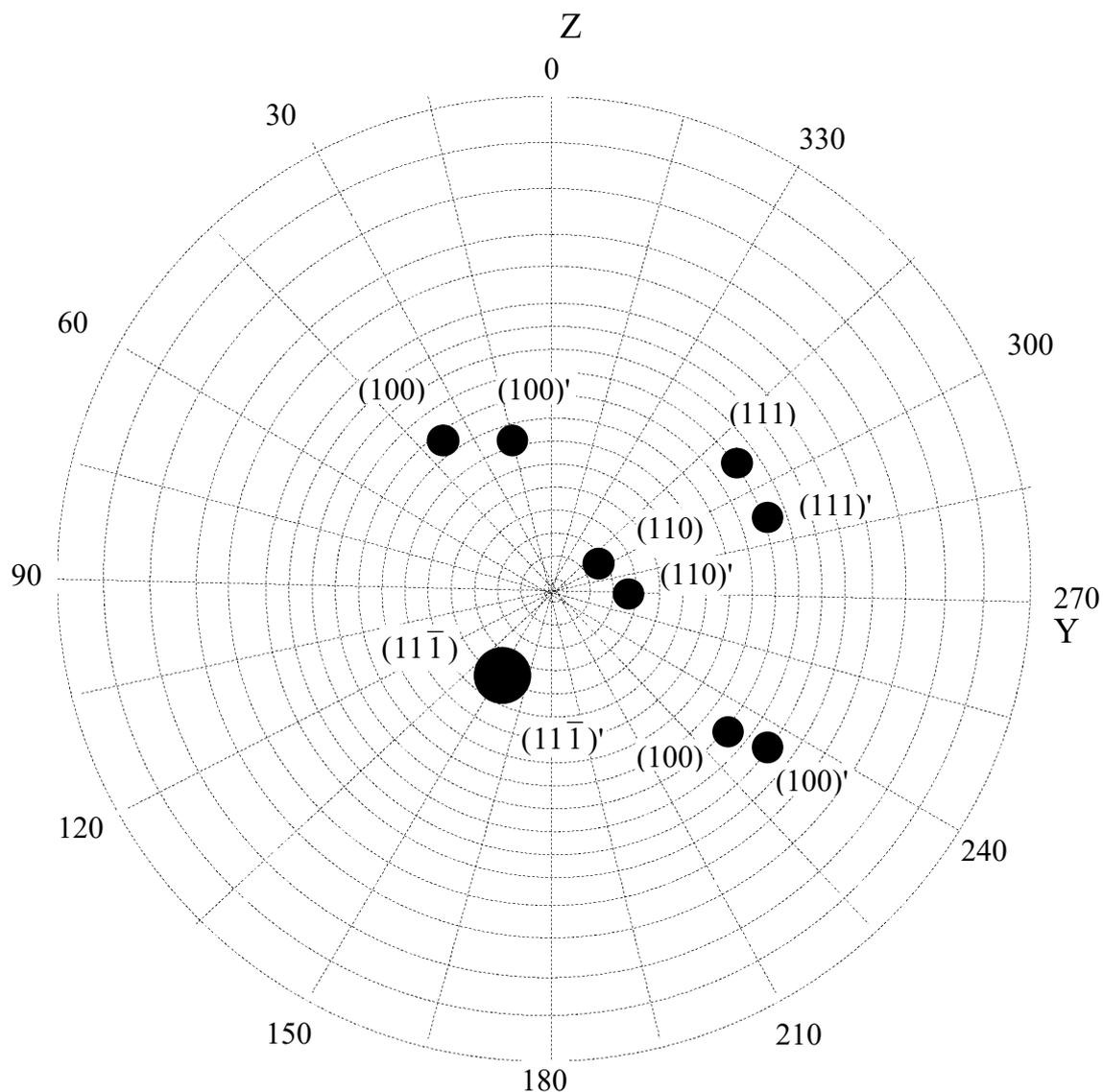


Рис.6

Анализируя полученные результаты, нужно отметить, что вид всех ППФ свидетельствует о безусловной применимости термина монокристалл для исследуемого материала (или бикристалл для образца 4). В рассмотренных образцах проанализирована полная пространственная ориентация монокристаллической структуры, включающая ориентацию относительно осей X и Y, т. е. в плоскости, перпендикулярной оси Z. Эту плоскость называют азимутальной и соответственно также называют ориентацию.

Часто в отливках используется аксиальная (осевая) ориентация, когда требуется, чтобы кристаллографическая ось, обычно [001], в пределах допуска совпадала с осью Z отливки. При получении аксиальной текстуры текстурный анализ упрощается. В этом случае достаточно указать угол отклонения кристаллографического направления аксиальной текстуры от оси Z и её рассеяние $\Delta\alpha$. Рассеяние текстуры, обусловленное разориентацией субзерен в монокристаллах, определяется шириной пика на рис.7. Эти параметры для исследованных образцов следующие:

- Образец 1: $\alpha_{111} = 10^\circ$; $\Delta\alpha = 3^\circ$.
- Образец 2: $\alpha_{110} = 14^\circ$; $\Delta\alpha = 4^\circ$.

- Образец 3: $\alpha_{001} = 0^\circ$; $\Delta\alpha = 3^\circ$.
- Образец 4: $\alpha_{111} = 5 - 10^\circ$; $\Delta\alpha = 3^\circ$.

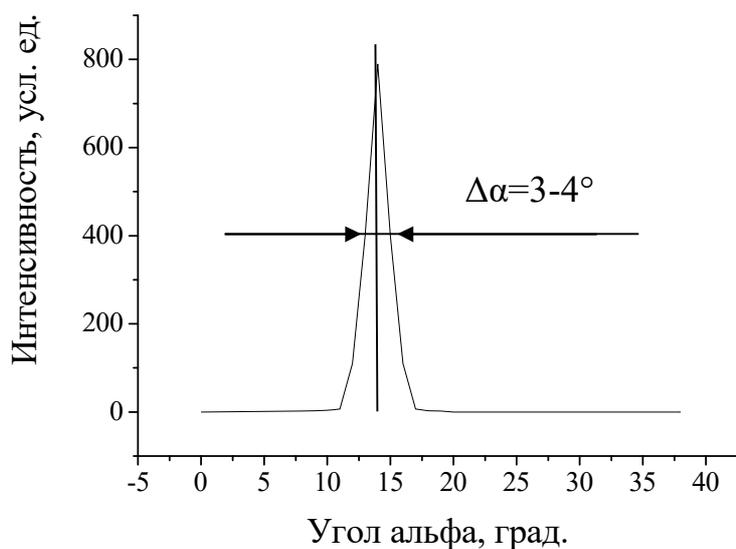


Рис.7

Типовые требования к кристаллографическим характеристикам ростовой структуры литых монокристаллических отливок [2] следующие: $\alpha^{акс} \leq 10^\circ$, $\alpha^{азим} \leq 10^\circ$, $\Delta\alpha \leq 3^\circ$.

Литература

1. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учебное пособие для вузов Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н.. - М.: МИСИС, 2002. - 360с.
2. Толораия В.Н., Каблов Е.Н., Орехов Н.Г., Остроухова Г.А.. Структура и ростовые дефекты монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов. Горный информационно-аналитический бюллетень. Отдельный выпуск: Функциональные материалы. 2005.

УДК 614.842.866 + 678.067

ИНДИВИДУАЛЬНАЯ ЗАЩИТА УЧАСТНИКОВ ЛИКВИДАЦИИ ЛЕСНЫХ ПОЖАРОВ

А.К. Изгородин, Р.Е. Смирнов

Ивановская государственная текстильная академия

В докладе рассматривается проблема безопасности участников тушения лесных пожаров и предлагается разработка многофункционального средства индивидуальной защиты.

Лесной пожар – неконтролируемое распространение огня по зонам произрастания леса. Причин возникновения лесных пожаров может быть много: природные или антропогенные факторы.

При низовом пожаре горят: лесная подстилка, травы, лишайники, мхи, скорость распространения низового пожара незначительна и составляет 0,25 – 5 км/ч. При верховом пожаре горит крона деревьев, скорость верхового пожара, достигающая 70 км/ч, зачастую сопровождается гибелью большого количества людей.

В России леса занимают 1,2 млрд га, что составляет приблизительно 50 % площади территории страны, у нас ежегодно выгорает 2 млн га леса. Кроме гибели людей, верховые пожары наносят ущерб экономике и экологии страны.

Проблема безопасности участников тушения пожара и населения весьма актуальна. Своевременная ликвидация лесных пожаров сопряжена с решением организационных, финансовых и технических вопросов. Безопасность участников ликвидации пожаров определяется, главным образом, техническими средствами, используемыми для их защиты.

Участники тушения лесного пожара подвергаются воздействию таких факторов, как: огонь, высокая температура, угарный и углекислый газ, физические и психологические нагрузки. Для защиты участников ликвидации лесного пожара необходимы как средства коллективной защиты, так и индивидуальной.

Разрабатываемое нами средство индивидуальной защиты должно быть многофункциональным: предохранять человека от непосредственного контакта с огнем и окружающей средой с повышенной температурой; обеспечивать в автоматическом режиме срабатывание защитных устройств при температуре окружающей среды 40°C и выше, а также при снижении температуры ниже 30 °C; содержать приемно-передающие устройства, позволяющие в едином центре собирать информацию об участниках тушения пожара и, при необходимости, принимать меры по дополнительной защите участников ликвидации пожара или по оказанию им помощи; активизировать адаптационно-регенерационные функции различных систем организма человека и нормализовать работу нервной системы.

РАЗРАБОТКА САМОКЛЕЮЩЕГОСЯ МАТЕРИАЛА ДЛЯ ШВЕЙНЫХ ИЗДЕЛИЙ И ПОРОВАЯ СТРУКТУРА ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

А.К. Изгородин¹, Л.И. Бондаренко¹, Ю.В. Коноплев¹, Р.Е. Смирнов¹, Д.Ю. Трусов²,
Ф.Н. Ясинский¹

¹Ивановский государственный политехнический университет
²ООО СОЛТЭК

Повышения эффективности самоклеющейся композиции достигают подбором компонентов, которые обуславливают химические и физические взаимодействия со структурными образованиями волокнистого материала, используемого для изготовления швейных изделий. Кроме особенностей макромолекул, боковых групп и термофлуктуационных процессов на возникновение связей различной природы между самоклеющейся композицией и волокнистым материалом существенное влияние оказывают дисперсионное состояние композиции и поровая структура волокнистого материала.

Оптимизацию дисперсионного состава самоклеющейся композиции необходимо реализовать в соответствии с поровой структурой волокнистого материала.

В соответствии с литературными данными [1-4] параметры структуры волокнистых материалов можно найти, используя диаграммы сорбции и десорбции влаги этими материалами. Уравнения тепломассопереноса Онзагера, Лыкова А.В. и Михайлова Ю.А., а также временная зависимость влагосодержания (W) и температуры материала были получены с использованием коэффициентов массообмена (λ_m), термоградиентного (δ) и теплообмена (λ_T). В связи с неравновесностью состояния волокон в условиях тепломассопереноса указанные выше коэффициенты нельзя считать константами. Для преодоления этого барьера нами волокно представлено в виде совокупности ячеек. В пределах ячейки коэффициенты тепло- и массопереноса, а также термоградиентный можно считать константами. При переходе же от одной ячейки к другой изменение этих коэффициентов можно считать пропорциональным влагосодержанию w [2]. Выражения для определения значений λ_m, λ_T и δ в любой ячейке выглядят так:

$$\lambda_m(w) = \lambda_{m0} + \lambda_{m1}(W - W_0) \quad (1)$$

$$\lambda_T(w) = \lambda_{T0} + \lambda_{T1}(W - W_0) \quad (2)$$

$$\delta(w) = \delta_0 + \delta_1(W - W_0) \quad (3)$$

С учетом соотношений (1-3) нелинейные дифференциальные уравнения Онзагера удалось преобразовать в нелинейные алгебраические уравнения:

$$W_{i+1} = W_i + \tau_0 \left[\lambda_{m0} + \lambda_{m1}(W_i - W_0) \frac{W_{i+1} - 2W_i + W_{i-1}}{l_0^2} + \frac{W_i - W_{i-1}}{l_0} \left(\frac{\lambda_{m0} + \lambda_{m1}(W_i - W_0)}{r_i} + \frac{\lambda_m + (W_i - \lambda_m W_{i-1})}{l_0} \right) + \lambda_m(W_i) \delta(W_i) \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{l_0^2} + \frac{T_i - T_{i-1}}{l_0} \left(\frac{\lambda_m(W_i) \delta(W_i)}{r_i} + \frac{\lambda_m(W_i) \delta(W_i) - \lambda_m(W_{i-1}) \delta(W_{i-1})}{l_0} \right) \right] \quad (4)$$

$$T_{i+1} = T_i + \tau_0 \left[(\lambda_{T0} + \lambda_{T1}(W_i - W_0)) \frac{T_{i+1} - 2T_i + T_{i-1}}{l_0^2} + \frac{T_i - T_{i-1}}{l_0} \left(\frac{\lambda_{T0} + \lambda_{T1}(W_i - W_0)}{r_i} + \frac{\lambda_T(W_i) - \lambda_T(W_0)}{l_0} \right) \right] \quad (5)$$

где l_0 - размер микрообъема;

r - радиус волокна;

τ - время тепломассопереноса в пределах микрообъема.

Используя литературные и полученные экспериментальные данные, значения величин в формулах (4) и (5) взяты следующими для волокон хлопчатника и хлопчатобумажных тканей: $\lambda_m = 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, $\lambda_T = 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$, $\delta = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$. Размеры пор, рассчитаны в соответствии с методиками, предложенными в работах [3,4]. У волокон поры имеют размеры 0,5÷9 нм, а в тканях есть две группы пор: 0,5÷9 нм и 0,15÷1,1 мкм. Максимальное количество пор в первой группе – это поры размером 1÷5 нм, во второй группе – 0,3÷0,5 мкм.

Из полученных данных следует, что если размеры структурных образований в клеевой композиции будут находиться в указанных выше интервалах, то клеевое соединение будет оптимальным.

Список литературы

[1] Лыков А.В., Михайлов Ю.А.. Теория тепло- и массопереноса. М.,Л.: ГЭИ,1963.-533с.

- [2] Луцык Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И.. Тепломассообмены при обработке текстильных материалов. Киев, институт теплофизики АН Украины, 1993.- 344с.
- [3] Литевчук Р.П., Саневон Н.И.. Исследование дифференциальной поровой структуры тканей прямым и косвенным методами // Изв.вузов, ТЛП. 1977. Т. 6, С.15-17.
- [4] Казанский М.Ф., Луцык Р.В., Казанский М.В. Применение метода термограмм сушки с использованием молекулярно-ситового эффекта для исследования тонкой поровой структуры дисперсных тел // Тепло- и массоперенос. Минск: Изд. АН БССР,1972.- №6. С. 28-32.

**ФИЗИКА ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ:
СТРУКТУРА, СВОЙСТВА,
НАУКОЕМКИЕ ТЕХНОЛОГИИ И МАТЕРИАЛЫ
(SMARTEX-2013)**

**СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ
XVI 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 29.04.2013.
Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 12,09 Уч.-изд. л. 9,0.
Тираж 70 экз. Заказ №

Редакционно-издательский отдел
Текстильного института ИВГПУ
153000, г. Иваново, Шереметьевский проспект, 21

Отпечатано в ОАО «Информатика»
153032, г. Иваново, ул. Ташкентская, 90