

УДК 541.64:539.26:547.458.81

## ИЗМЕНЕНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ХЛОПКОВЫХ ВОЛОКОН ПРИ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ

© 2003 г. Н. А. Якунин\*, А. Е. Завадский\*\*, А. П. Морыганов\*

\*Институт химии растворов Российской академии наук  
153045 Иваново, ул. Академическая, 1

\*\*Ивановский государственный химико-технологический университет  
153460 Иваново, ул. Ф. Энгельса, 7

Поступила в редакцию 23.07.2002 г.  
Принята в печать 27.11.2002 г.

Проведен количественный рентгенографический анализ изменения кристаллической структуры хлопковых волокон в процессе сорбции ими паров воды при 293 К в диапазоне относительной влажности воздуха 0–100%. Показано, что зависимость упорядоченности хлопковой целлюлозы от влагосодержания имеет экстремальный характер, обусловленный одновременным протеканием в полимере процессов релаксации и возникновения внутренних напряжений различной природы. Наблюдаемое в начальный момент увлажнения волокон резкое возрастание некоторых параметров дифракции связано с селективным заполнением первично сорбированными молекулами воды дефектов кристаллической фазы.

### ВВЕДЕНИЕ

Эффект изменения надмолекулярной структуры целлюлозных материалов в процессе их увлажнения зарегистрирован при помощи различных методов исследования (РСА, ИК-спектроскопии, дилатометрии) [1–3]. Его механизм не связан с характерным для многих пластифицированных полимерных систем процессом более полного завершения фазовых превращений, поскольку при десорбции влаги наблюдается почти полная обратимость изменений кристаллической структуры хлопковых волокон. Согласно современным представлениям, на состояние структуры увлажняемых и высушиваемых целлюлозных материалов в значительной степени влияют имеющиеся в них внутренние напряжения, характер и уровень которых определяется содержанием воды в полимере [4, 5].

Рентгенографические исследования, носившие в основном качественный характер, показали, что изменения параметров кристаллических рефлексов при увлажнении целлюлозы обусловлены как вариацией содержания кристаллической фазы, так и изменением состояния поверхности кристаллитов [6, 7]. Значительный интерес представляет выяснение вопроса о количественном соотношении ука-

занных выше факторов. В связи с этим целью данной работы явился детальный количественный рентгенографический анализ изменений параметров кристаллической структуры хлопковых волокон в процессе поглощения ими паров воды при 293 К в диапазоне относительной влажности воздуха 0–100%.

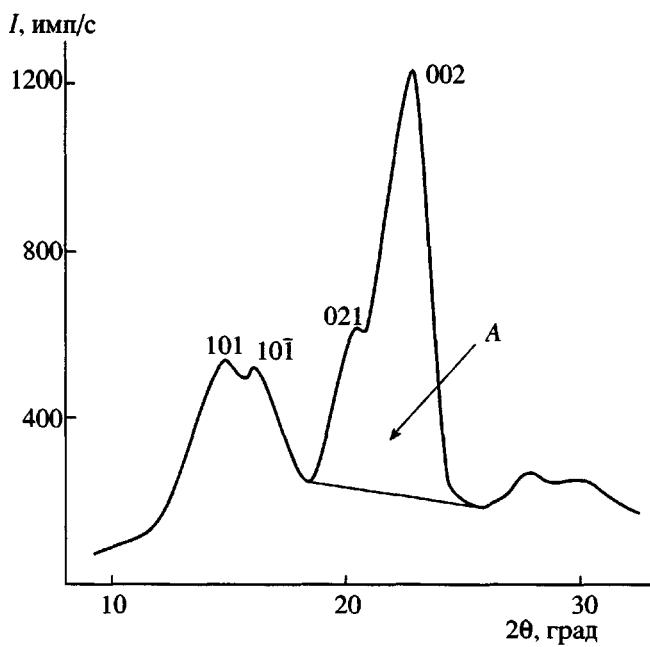
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила хлопчатобумажная ткань, прошедшая операции отварки и белиния. Сорбционные измерения проводили с помощью кварцевой пружины.

Рентгенографический анализ структурных изменений в хлопковых волокнах выполняли на дифрактометре ДРОН-3 по схеме съемки на "пространство" с одновременным поворотом детектора излучения и образца. Выбор указанной схемы измерений обусловлен возможностью полного количественного учета всех факторов, влияющих на поглощение образцом, который затруднен при использовании схемы на "отражение". Монохроматизацию излучения ( $\text{Cu}K_{\alpha}$ ) осуществляли сбалансированными Ni- и Со-фильтрами.

Компактные образцы, сохранившие стабильную форму в процессе сорбционных и рентгено-

E-mail: npp@isc-ras.ru (Якунин Николай Александрович).



**Рис. 1.** Рентгенодифрактограмма разориентированных хлопковых волокон. А – интегральное рассеяние на кристаллитах полимера.

графических экспериментов, готовили прессованием дисков ткани под давлением 400 МПа. Весь цикл измерений проводили на одном образце, что обеспечивало постоянство массы целлюлозы в первичном пучке рентгеновского излучения, а также исключало погрешности, связанные с приготовлением параллельных образцов.

Влажность образца варьировали путем выдерживания в эксикаторах над водными растворами серной кислоты различной концентрации. Полностью обезвоженный образец получали сушкой при 393 К.

Исследуемые образцы помещали в герметичную ячейку с окнами из пленки ПЭТФ. Фон учитывали отдельной съемкой параллельной ячейки при положении анализируемого образца перед приемной щелью детектора. Съемку осуществляли как в режиме регистрации по точкам, так и в условиях непрерывной развертки. Степень кристалличности сухих волокон (69%) оценивали по методике [8].

Для детального анализа кристаллической фазы хлопковой целлюлозы выбрали диапазон углов дифракции  $2\theta = 18.5^\circ - 26.0^\circ$ , включающий рефлексы от плоскостей 002 и 021 элементарной ячейки полимера (рис. 1). Отделение рассеяния кри-

сталлитными областями целлюлозы от суммарного рассеяния осуществляли посредством касательной между указанными точками на дифрактограмме. Такой подход обеспечивал возможность расчета по экспериментальным данным интенсивности  $I_{002}$  и полуширины рефлекса 002 при  $2\theta = 22.6^\circ$ , а также интегральной величины рассеяния  $A$  кристаллитами полимера в указанном угловом диапазоне. Полученные данные использовали для расчета размеров кристаллитов  $L$  на основании соотношения [9]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны применяемого излучения, нм;  $\beta$  – полуширина рефлекса, определенная с учетом инструментального фактора, рад;  $\theta$  – угловое положение анализируемого рефлекса, град.

Инструментальный фактор определяли по поликристаллическому образцу карбамида в условиях проводимого эксперимента.

Следует подчеркнуть, что угловое положение основного рефлекса 002 целлюлозы при взаимодействии хлопковых волокон с водой не менялось.

Сорбция воды изменяет поглощение рентгеновских лучей образцом и, как следствие, искажает реальную интенсивность рассеяния кристаллическими областями хлопковой целлюлозы. Для приведения результатов к единой шкале измерений осуществляли нормировку параметров дифракции  $I_{002}$  и  $A$ . Коэффициент нормировки определяли по формуле [9, 10]

$$K = \frac{\exp(D_{\text{обр}})I_{\text{ср}}}{D_{\text{цел}}I_c},$$

где  $D_{\text{обр}}$  – оптическая плотность анализируемого образца;  $D_{\text{цел}}$  – оптическая плотность сухого образца;  $I_c$  – интенсивность рассеяния образцом сравнения (пластина из органического стекла) под заданным углом дифракции в условиях проводимого эксперимента, имп/с;  $I_{\text{ср}}$  – постоянная, соответствующая интенсивности рассеяния образцом сравнения, выбранной за стандартную, имп/с.

Использование эталона позволяло учитывать различия в мощности первичного пучка при ана-

лизе образцов и определять их оптическую плотность по методике [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследованного образца хлопковой целлюлозы, имевшего в зависимости от относительной влажности воздуха  $\phi$  различное влагосодержание  $\omega$ , в таблице приведены нормированные параметры дифракции рентгеновских лучей кристаллическими областями полимера.

Наблюдаемый рост  $I_{002}$  и  $A$  указывает на увеличение содержания кристаллических областей в полимере по мере повышения влагосодержания. Высказывалось мнение [6], что набухшее состояние нативных целлюлоз, в котором они формируются в природе, является наименее напряженным. Значительная продолжительность процессов структурообразования при биосинтезе в присутствии воды способствует приближению структуры природной целлюлозы к наиболее равновесному состоянию. В ряде исследований [1, 2], в которых измерения проводились для трех-четырех далеко отстоящих друг от друга точек на изотерме сорбции, наблюдали только непрерывное возрастание упорядоченности в увлажняемой хлопковой целлюлозе. Увеличение в данной работе количества измерений, особенно на конечном участке изотермы, позволило выявить экстремальный характер изменения характеристик кристаллической фазы, который отмечен также и в исследовании [4].

Прохождение величин  $I_{002}$  и  $L$  через максимум на заключительном этапе увлажнения не является неожиданным фактом, если принять во внимание, что на разных участках изотермы сорбции в аморфных областях хлопковой целлюлозы проявляются различные по уровню и характеру действия внутренние напряжения. Благодаря молекулярной взаимосвязанности микрофаз, деформирующему воздействию напряжений, возникающих в аморфных областях, может подвергаться также значительная часть поверхности кристаллитов. Наименьшие значения параметров  $I_{002}$ ,  $A$  и  $L$  у сухого образца обусловлены декристаллизующим действием внутренних напряжений усадочной и термической природы, возникших на стадии предшествующей сушки. Их релаксация осуществляется за счет пластификации целлюлозы в процессе сорбции паров воды. Сорбированные молекулы взаимодействуют с функци-

Параметры дифракции рентгеновских лучей для хлопковых волокон с различным влагосодержанием\*

$\phi, \%$	$\omega, \%$	$I_{002}$ , имп/с	$A \times 10^{-3}$ , имп	$L, \text{ нм}$
0	0	1961	135.2	5.30
5	1.2	2098	142.0	5.46
40	4.2	2196	146.0	5.85
70	8.8	2373	151.4	6.39
85	10.9	2392	151.4	6.43
95	14.8	2510	152.9	6.80
100	19.4	2490	152.8	6.59

\* Коэффициент вариации величин  $I_{002}$  и  $A$  1.0%,  $L$  1.5%.

ональными группами полимера, ослабляя взаимодействие между ними.

Полученные кинетические кривые сорбции, начиная с области средней упругости водяного пара ( $\phi > 30\%$ ), относятся к двустадийному типу. Появление второй стадии связывают с возникновением новых напряжений, обусловленных осмотическим давлением водно-паровой смеси, сорбированной на первой стадии [12]. Их релаксация сопровождается увеличением объема аморфной фазы, при котором полимером поглощается некоторое избыточное количество влаги [13]. До определенного момента пластифицирующее действие сорбированной воды и оказываемое ей внутреннее давление набухания совместно направлены против сил межмолекулярного взаимодействия в полимере, удерживающих макромолекулы в неравновесном состоянии. По-видимому, внутреннее давление, растягивающее полимерный каркас на второй стадии сорбционного процесса при  $\phi = 95\%$ , близко по величине к неотрелаксированным усадочным напряжениям, оставшимся после завершения первой стадии сорбции. Такая полная взаимная компенсация разных внутренних напряжений должна соответствовать наименее напряженному состоянию аморфных и кристаллических областей в целлюлозе с указанным влагосодержанием. Подтверждением этому может служить наличие максимума разрывной нагрузки увлажняемых хлопковых волокон приблизительно при указанных параметрах [14].

В наименее напряженном состоянии, предлагающем отсутствие дезорганизующего воздействия аморфных областей на граничный поверхностный слой кристаллической фазы, последняя будет характеризоваться максимальным содержанием в полимере и наименьшей дефектностью.

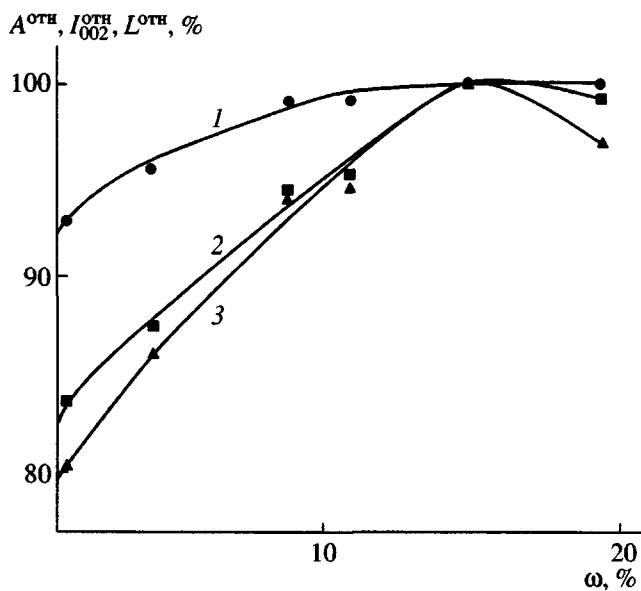


Рис. 2. Зависимость относительных параметров рентгеновской дифракции  $A^{\text{отн}}$  (1),  $I_{002}^{\text{отн}}$  (2),  $L^{\text{отн}}$  (3) от влагосодержания хлопковых волокон.

Расчет по интегральному параметру  $A$  (таблица) показал, что степень кристалличности хлопковых волокон при  $\omega = 14.8\%$  составляет 78%. Исходя из сказанного выше, наименее напряженное состояние структуры хлопковой целлюлозы с соответствующими показателями кристалличности и дефектности может быть выбрано в качестве стандарта для качественного и количественного анализа структурных изменений волокон в зависимости от влагопоглощения.

Благодаря специфическим особенностям строения кристаллической решетки целлюлозы действие приложенных напряжений максимально проявляется в плоскости, перпендикулярной оси волокна. В связи с этим, поперечный размер кристаллитов  $L$  может быть использован для количественной оценки изменения кристаллической структуры в процессах увлажнения или сушки. Если значение  $L$  при  $\omega = 14.8\%$  принять за исходное  $L_0$ , то с помощью параметра

$$L^{\text{отн}} = \frac{L}{L_0} \times 100\%$$

можно оценивать степень потери трехмерной упорядоченности в кристаллической фазе полимера при переходе от наименее напряженного состояния структуры к ее состоянию при опреде-

ленной влажности. Кривая 3 на рис. 2 отражает ход этой характеристики по мере увлажнения волокон. Видно, что потеря трехмерной упорядоченности в сухом образце за счет возникновения внутренних напряжений на стадии сушки составляет около 22%. Расчет, сделанный на основе приведенной выше степени кристалличности целлюлозы в наименее напряженном состоянии, показал, что степень сохранения дальнего порядка в общей массе сухого полимера составляет 61%. Эта величина хорошо согласуется со значениями 58–60%, полученными с использованием методов ИК-спектроскопии и дейтерирования [15].

Для количественной оценки изменений в кристаллической фазе целесообразно также использование аналогичных характеристик  $I_{002}^{\text{отн}}$  и  $A^{\text{отн}}$ . Сопоставление хода всех указанных характеристик (рис. 2) дает возможность более детально проанализировать особенности структурных перестроек в кристаллической фазе волокон при изменении их влагосодержания.

В интервале влагосодержаний 9–15% аморфные области волокон находятся в высокоэластическом состоянии [16]. Сохранение сегментальной подвижности у макромолекул обеспечивает невысокий уровень возникающих при удалении воды усадочных напряжений. Вследствие этого вызываемые ими деформационные искажения поверхностного слоя кристаллитов практически не приводят к изменению величины  $A^{\text{отн}}$ . Процесс образования подобного рода дефектов рентгенографически проявляется в снижении интенсивности и уширении кристаллического рефлекса.

При переходе в стеклообразное состояние уровень внутренних напряжений в аморфных областях возрастает. Накопление напряжений на участках макроцепей, расположенных в дефектных местах поверхностного слоя кристаллита, вызывает в них дополнительное нарушение порядка и переход этих участков в граничный аморфный слой. Рентгенографическим отражением такого перехода является резкое снижение величины  $A^{\text{отн}}$  в интервале влагосодержаний от 9 до 0%.

Соответственно в обратном процессе сорбции паров воды растет степень упорядочения в граничном слое аморфных и кристаллических фаз целлюлозы. При этом наиболее заметные структурные

перестройки наблюдаются при нахождении аморфных областей в стеклообразном состоянии, характеризующемся высоким уровнем внутренних напряжений, запасенных на предшествовавшей стадии высушивания волокон.

Таким образом, надмолекулярная структура сухих хлопковых волокон представляет собой сочетание кристаллических и аморфных областей, а также участков кристаллической фазы, декристаллизованных под действием внутренних напряжений до полукристаллического (дефектного) или аморфного состояний. Для сорбируемых молекул воды доступны функциональные группы макромолекул целлюлозы, находящиеся не только в аморфных областях, но и в дефектных местах кристаллитов [3]. В проведенных экспериментах по десорбции влаги из хлопковых волокон при 293 К установлено, что последние 0,5–0,6% воды не удаляются из них даже в условиях длительной вакуумной сушки. Данная величина, по-видимому, и характеризует сорбционную емкость дефектной части кристаллитов, которая достигает максимального значения в высушенных волокнах. В процессе сорбции этот структурный уровень заполняется первым, причем уже в области низкой упругости водяного пара. Это подтверждается тем, что в образцах волокон с  $\omega = 1,2\%$  содержится уже все количество неудаляемой влаги.

Обращает на себя внимание и факт резкого возрастания параметров  $A_{002}^{\text{отн}}$  и  $I_{002}^{\text{отн}}$  в диапазоне влагосодержаний 0–1,2%, характеризующемся полным заполнением водой дефектов кристаллической структуры и ее минимальным проникновением в аморфную фазу. Напротив, изменение параметра  $L^{\text{отн}}$  в этих условиях выражено в меньшей степени. Такой характер изменения сопоставляемых величин свидетельствует о том, что в начальный момент увлажнения основные структурные перестройки происходят в дефектной части кристаллитов полимера.

Можно полагать, что молекулы воды, первоначально сорбируемые дефектами кристаллической структуры, прочно связываясь силами межмолекулярного взаимодействия с макромолекулами целлюлозы, могут выступать в качестве необходимого компонента ее кристаллической решетки [17]. Находящаяся в дефектах вода, благодаря своему пластифицирующему воздействию, может способствовать повышению упорядоченности в данных участ-

ках структуры. Именно этим и обусловлена, на наш взгляд, наблюдаемая в начале увлажнения волокон картина изменения параметров рентгеновской дифракции. Дальнейшая сорбция воды, теперь уже аморфными областями, приводит к релаксации имеющихся в них внутренних напряжений и тем самым к ослаблению их дезорганизующего воздействия на кристаллическую фазу. Вследствие этого уменьшается количество дефектов в поверхностном слое кристаллитов.

Таким образом, проведенное исследование указывает на более широкие возможности использования РСА для изучения систем полимер–низкомолекулярное вещество. Интерес к его применению по отношению к таким системам в последнее время все более возрастает [18, 19].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greely I.J., Tripp V.W. // Text. Res. J. 1971. V. 41. № 4. P. 371.
2. Калуцкая Э.П., Гусев С.С. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 3. С. 497.
3. Папков С.П., Файнберг Э.З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М.: Химия, 1976.
4. Кайминь И.Ф., Веверис Г.П., Кутузова Т.Г., Солима В.А. // Химия древесины. 1973. № 14. С. 22.
5. Аким Э.Л. // Химия древесины. 1984. № 4. С. 3.
6. Иоелович М.Я. // Химия древесины. 1991. № 3. С. 13.
7. Иоелович М.Я., Веверис Г.П. // Химия древесины. 1985. № 6. С. 30.
8. Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. № 8. С. 76.
9. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
10. Завадский А.Е., Куликова И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 2. С. 139.
11. Завадский А.Е., Захарова И.М., Жукова З.Н. // Хим. волокна. 1998. № 1. С. 7.
12. Миркин М.А. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 457.

13. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
14. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985.
15. Манн Д. // Целлюлоза и ее производные / Под ред. Байклза Н., Сегала Л. М.: Мир, 1974. Т. 1. С. 91.
16. Гордеев М.Е., Масленников А.С., Иоелович М.Я., Грунин Ю.Б. // Химия древесины. 1991. № 3. С. 31.
17. Жбанков Р.Г., Козлов П.В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск: Наука и техника, 1983.
18. Королев Ю.М., Левченко А.А., Поликарпов В.М., Ледина Л.Е., Перченко В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 8. С. 1415.
19. Антипов Е.М., Левченко А.А., Волегова И.А., Рazuмовская И.В., Stamm M., Lemstra P.J. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 1. С. 43.

## Alteration of the Supermolecular Structure of Cotton Fibers upon Sorption of Water Vapor

N. A. Yakunin\*, A. E. Zavadskii\*\*, and A. P. Moryganov\*

*\*Institute of Chemistry of Solutions, Russian Academy of Sciences,  
Akademicheskaya ul. 1, Ivanovo, 153045 Russia*

*\*\*Ivanovo State University for Chemistry and Technology,  
ul. F. Engel'sa 7, Ivanovo, 153460 Russia*

**Abstract**—Alteration of the crystal structure of cotton fibers during their absorption of water vapor at 293 K over the entire 0–100% range of relative air humidity was quantitatively studied using the X-ray diffraction technique. It was shown that the dependence of the ordering of cotton cellulose on the moisture content is non-monotonic in character, which is due to the simultaneous occurrence of relaxation processes and rise of internal stresses of various nature in the polymer. An abrupt increase in value of certain diffraction parameters observed at the beginning of moistening was associated with the selective filling of crystal phase defects by initially sorbed water molecules.