

УДК 677.014.57:539.143:543.42

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ УПАКОВКУ КЕРАТИНСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКОН

*Л.Р. Джанбекова, П.П. Суханов, И.Ш. Абдуллин,  
А.Ф. Дресвянников, В.С. Желтухин*

### Аннотация

Методом ядерно-магнитного резонанса показано, что обработка кератиновых волокон неравновесной низкотемпературной плазмой при пониженном давлении в гидрофобном и гидрофильном режимах ведет к увеличению и перераспределению свободного для молекулярных движений пространства как по всему объему аморфной фазы в поверхностном слое, так и в плотноупакованных глубинных слоях. В гидрофобном режиме обработки процесс разрыхления поверхности заканчивается формированием прочных поперечных связей, ограничивающих доступ к образовавшимся пустотам различного масштаба и понижающих гибкость кератиновых волокон.

**Ключевые слова:** метод ядерно-магнитного резонанса, кератин, неравновесная низкотемпературная плазма, молекулярная подвижность, молекулярная упаковка.

### Введение

При обработке нетканых материалов используется неравновесная низкотемпературная плазма (НТП) высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного давления, характер воздействия которой на модифицируемые материалы исследован недостаточно полно. В то же время применение импульсных методик ЯМР позволяет изучать молекулярную структуру и молекулярное движение в широком диапазоне частот [1, 2], что позволяет получать информацию о механизмах воздействия НТП на молекулярном уровне. В этой связи методом ЯМР-релаксометрии проведены исследования влияния различных режимов плазменной обработки на структурно-динамическое (СД) состояние кератинсодержащих волокон.

Исследовались образцы войлока технического полугрубошерстного, основу которого составляет шерсть натуральная (~ 90%) с добавлением химических волокон (~10%). Модификация материала проводилась в НТП ВЧ-емкостного разряда пониженного давления при различных режимах обработки, позволяющих получить образцы, обладающие ярко выраженными гидрофильными или гидрофобными свойствами [3].

Исследования молекулярной подвижности волокон проводились на лабораторном ЯМР-релаксометре на ядрах водорода на частоте 19 МГц в температурном интервале от 20 °С до 180 °С с шагом 20 °С путем анализа соответствующих кривых восстановления намагниченности, полученных по автоматизированной методике  $180^\circ - \tau - 90^\circ$  [4], и спадов свободной индукции (ССИ), имеющих сложную форму. Длительность  $90^\circ$ -импульса лабораторного ЯМР-релаксометра составляла 3.5 мкс, время парализации (нечувствительности) приемо-передающего тракта – 7 мкс. Для описания формы ССИ использовалось от двух до трех времен релаксации, самое короткое из которых характеризовало начальный участок ССИ, соответствующий

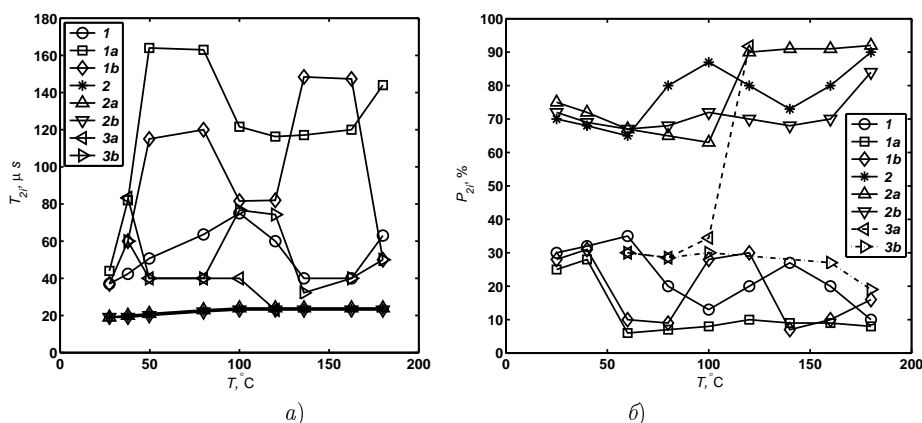


Рис. 1. Температурная зависимость времен  $T_{2i}$  (а) и соответствующих им населенностей  $P_{2i}$  (б) поперечной ядерной магнитной релаксации контрольного (1, 2) и обработанных в гидрофильном (1а, 2а, 3а) и гидрофобном (1б, 2б, 3б) режимах образцов войлока: 1, 1а, 1б – параметры более подвижной (первой) фазы ( $T_{21}, P_{21}$ ), 2, 2а, 2б – параметры менее подвижной (второй) фазы ( $T_{22}, P_{22}$ ), 3а, 3б – параметры промежуточной или пограничной (третьей) фазы ( $T_{2n}, P_{2n}$ )

гауссовой или близкой к ней форме линии, наиболее длинное и промежуточное времена описывали последующий ход ССИ, приблизительно соответствующий лорнцевой форме линии ЯМР.

### 1. Результаты исследований

Анализ температурной зависимости параметров поперечной ядерной магнитной релаксации (рис. 1) показывает, что СД-состояние исследованных материалов можно описать как суперпозицию двух или трех СД-фаз. Каждая из фаз характеризуется временем ядерной магнитной релаксации  $T_{2i}$  и населенностью  $P_{2i}$  (соотношением числа релаксирующих в составе этих СД-фаз ядер водорода). При этом наблюдаемая СД-неоднородность обусловлена в основном особенностями строения шерстяного волокна. Морфологически оно состоит из наружных слоев (клеток кутикулы) и внутренних областей (кортекса и сердцевины). Кутикула состоит из сплюснутых, налегающих одна на другую клеток (чешуек), которые крепко связаны друг с другом и с находящимся внутри корковым слоем. Кортекс и сердцевина формируются из белковых доменов преимущественно глобулярного типа.

Однако все структурные элементы волокна сформированы из гомологичных по составу  $\alpha$ -кератиновых белков различной гибкости. Поэтому при СД-анализе на молекулярном уровне морфологическая структура волокна плохо различима, а все наблюдаемые закономерности соответствуют процессам, воздействующим в основном на дальний конформационный порядок белков. Кроме того, полипептидные цепи обычно содержат жестко связанные и (или) пространственно изолированные молекулы воды, а также олигомерные и свободные концевые цепи.

*Характер изменения полученных релаксационных параметров определяется температурным интервалом и состоянием образца.* Из рис. 1, а видно, что значения коротких времен ядерной магнитной релаксации  $T_{22}$  (фаза с номером  $i = 2$ ) всех исследованных материалов практически совпадают, то есть СД-состояние основной массы волокна (его жесткоцепной и (или) доменной структуры) не меняется под воздействием радиационной энергии. Однако протонная доля этих плотно упакованных фрагментов («гель-фракции») в контрольном и гидрофильном

образцах ( $P_{22}$ , рис. 1, б) зависит как от температуры, так и условий модификации. В то же время  $P_{22}$  гидрофобного материала не меняется вплоть до области ( $> 160^\circ\text{C}$ ). При этом наблюдаемые расхождения между значениями  $P_{22}$  при  $t^0 = 100^\circ\text{C}$  для образцов войлока в различных состояниях (рис. 1, б) по абсолютной величине близки к различиям по степени гидрофильности между модифицированными и контрольными образцами.

Еще более разнообразным оказывается температурное поведение параметров более подвижной фазы (описывается длинными временами  $T_{21}(i=1)$ ), к которой относятся менее структурированные, или более гибкие, фрагменты волокна (доля которых есть  $P_{21}$ ), а также низкомолекулярные примеси (все они образуют условную «золь-фракцию»). Кроме того, в некоторых температурных диапазонах наблюдается третья СД-фаза с параметрами  $T_{2п}$  и  $P_{2п}$ . Она занимает промежуточное положение между двумя основными фазами не только по подвижности (значениям  $T_{2п}$ ), но и по особенностям своего СД-поведения (рис. 1), зависящего от температурного диапазона и режима модификации образца. В целом обнаружено четыре температурных диапазона с различным поведением релаксационных параметров волокон:  $t^0 \leq 40^\circ\text{C}$  (I);  $40^\circ\text{C} < t^0 \leq 100^\circ\text{C}$  (II);  $100^\circ\text{C} < t^0 \leq 160^\circ\text{C}$  (III);  $t^0 > 160^\circ\text{C}$  (IV). Диапазон IV соответствует СД-разделению образца на высоко- и низкомолекулярные компоненты, причем в качестве последних наиболее вероятными для белковых систем являются молекулы воды, жестко фиксированные полипептидными цепями (по крайней мере при  $180^\circ\text{C}$  значения  $P_{21}$  составляют: для контрольного образца – 10%, для гидрофильного – 16%, для гидрофобного – 8%). Остальные диапазоны связаны с менее масштабными СД-различиями (преимущественно в полимерной структуре и ее динамике), которые выявляются при более низких температурах. Изменение спектра межмолекулярных взаимодействий (ММВ) по мере роста температуры (I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  III) способствует не только увеличению интенсивности (энергии) молекулярных движений, но и формированию новых областей свободного объема (СВО), ранее ограниченных действием связей соответствующей природы. Следствием этого становится возникновение *новых мод молекулярной подвижности*, для реализации которых ранее не хватало или кинетической энергии, или свободного объема.

В «трехфазных» композициях (к которым относятся только модифицированные образцы) в интервале от  $60^\circ\text{C}$  до  $160^\circ\text{C}$  наблюдается перераспределение значений времен и населенностей всех трех СД-фаз у гидрофильного и значений  $P_{21}$  и  $P_{2п}$  у гидрофобного образцов в соответствии с нормировочным соотношением  $P_{22} + P_{21} + P_{2п} = 100\%$ . Таким образом, у модифицированных образцов процесс температурной активации движений мелкомасштабных структурных единиц в интервале от  $20^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  сопровождается выделением из общего массива спектра молекулярной подвижности относительно устойчивой СД-области, которая проявляется в виде температурного плато  $T_{2п}$  и  $P_{2п}$ . Известно, что возникновение подобного относительно низкотемпературного плато в гибкоцепных полимерах связано с наличием центров «длинноцепочечных» разветвлений (с длиной, превышающей длину сегмента при данной температуре). При этом их плотность и (или) связность пропорциональны протяженности плато  $T_{2п}$  и  $P_{2п}$  по температурной шкале [7, 8],  $T_{21}$  и  $P_{21}$  характеризуют поведение концевых фрагментов в составе линейных цепей и (или) короткоцепочечных разветвлений, длина которых меньше длины сегмента.

В кератиновых волокнах аналогично разветвленной структуре гибкоцепных макромолекул могут вести себя не только аморфные области междоменного и межволоконного пространства, но и фрагменты с нарушенной спиральной конформацией. Предположительно это – локальные участки цепей с плоской упаковкой, аналогичные складчатой конформации  $\beta$ -кератина. Подобные фрагменты, с одной

стороны, повышают дефектность наиболее плотно упакованных  $\alpha$ -структур, а с другой – при значительной своей концентрации способны образовывать домены (физические узлы) с повышенным уровнем межмолекулярных взаимодействий, отличные от основной доменной структуры волокна. В совокупности это приводит к перестроению макромолекулярной компоненты (доменов) кутикулы вдоль всего контура волокна. И, судя по поведению  $T_{2п}(t^0)$ ,  $T_{21}$  и значениям  $\Delta P_{22}$ , *обработка войлока в гидрофильном режиме способствует большему «разрыхлению» спиральной упаковки и (или) увеличению средней разветвленности макромолекул, чем при обработке в гидрофобном режиме. Это соответствует росту доли свободного объема и его доступности, то есть увеличению степени пористости волокон, что и может объяснить возросшую гидрофильность образца.*

Характерно, что в интервале 100–120 °С наблюдается СД-объединение промежуточной СД-фазы с одной из двух основных матричных фаз войлока. Однако направление этого процесса определяется режимом обработки и, соответственно, изменившейся структурой модифицированного материала:  $T_{2п} \rightarrow T_{21}$  ( $P_{2п} \rightarrow P_{21}$ ) в гидрофобном образце и  $T_{2п} \rightarrow T_{22}$  ( $P_{2п} \rightarrow P_{21}$ ) – в гидрофильном. При этом дальнейший рост температуры приводит к новому существенному увеличению подвижности «объединенной» неупорядоченной фазы ( $T_{21}$ ) в гидрофобном войлоке вплоть до нового, высокотемпературного, плато при 140–160 °С, в то время как в гидрофильном образце аналогичное плато формируется при температурах свыше 100 °С. Более того, формирование плато  $T_{21}$  в гидрофобном образце сопровождается новым СД-разделением аморфной фазы и появлением температурно-зависимой области функции  $T_{2п}(t^0)$ .

Все это является следствием более широкого и менее однородного спектра молекулярной подвижности аморфной фазы гидрофобного материала по сравнению с гидрофильным, что обусловлено *более высокой структурно-топологической неоднородностью гидрофобного образца.* Судя по разнице значений населенности  $P_{22}$  гидрофобного и гидрофильного образцов ( $\Delta P_{22} \sim 10\%$ ), оцениваемой на верхнем пределе температур максимального разрешения топологической структуры кератиновых волокон ( $\sim 100$  °С), *движение около трети (от общей контурной длины) разупорядоченных участков цепей гидрофобного материала контролируется узлами разветвления и (или) сшивки.*

На рис. 2 показаны результаты исследований продольной ядерной магнитной релаксации. Из рисунка видно, что относительно узкий для  $T_1$  температурный диапазон соответствует области перегиба между двумя соседними минимумами функции  $T_1(t^0)$  во всех образцах войлока, что в первом приближении коррелирует с неоднородностью параметров поперечной релаксации (рис. 2). При этом ненаблюдаемый низкотемпературный минимум  $T_1$  формально характеризует молекулярную подвижность мелкомасштабных (сегментально-групповых или сополимерных) мод молекулярной подвижности, а высокотемпературный – крупномасштабные моды.

Судя по наложению друг на друга низкотемпературных ветвей функций  $T_1(t^0)$ , мелкомасштабные моды контрольного и гидрофильного образцов близки по своим СД-параметрам (размерам соответствующего им релаксатора и его подвижности). Несовпадение температур предполагаемых высокотемпературных минимумов  $T_1$  формально обусловлено наличием существенных различий в размерах крупномасштабных полимолекулярных структур, которые должны быть заметно больше и (или) плотнее упакованы в контрольном образце по сравнению с гидрофильным.

Однако поведение функции  $T_1(t^0)$  гидрофобного образца предполагает наличие высоко- и низкотемпературного минимумов  $T_1$ , расположенных существенно выше и ниже, чем соответствующие минимумы контрольного и гидрофильного образцов. Это свидетельствует об одновременном появлении намного менее и намного

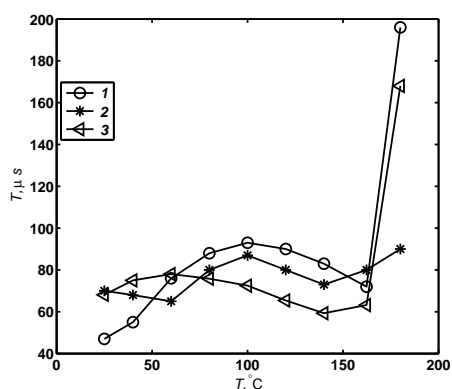


Рис. 2. Температурная зависимость времен  $T_1$  продольной ядерной магнитной релаксации контрольного (1) и обработанных в гидрофильном (2) и гидрофобном (3) режимах образцов войлока

более масштабных динамических единиц в гидрофильном образце по сравнению с контрольным и гидрофильным, что характерно для процесса сшивания (структурирования) аморфных жесткоцепных олигомеров низкомолекулярными отвердителями [1, 2, 10]. Наличие сшивок в аморфной фазе и (или) между фазами, также подтверждает поведение параметров поперечной релаксации (рис. 1), может объяснить наблюдаемое снижение проницаемости войлока, модифицированного в гидрофобном режиме.

В то же время необходимо иметь в виду, что в гомологичных образцах блочных полимеров изменение профиля температурной зависимости  $T_1$  характеризует относительное изменение не только и не столько размеров, сколько условий для движения соответствующих СД-единиц и прежде всего минимально необходимого для реализации данной моды свободного объема. Поэтому в наблюдаемую на рис. 1 и 2 картину вносит свой вклад и изменение плотности упаковки СД-единиц. В длинноцепочечных молекулярных системах это также предполагает изменение условий для реализации конформационных переходов и, соответственно, гибкости макромолекулярной цепи. Поэтому наблюдаемые сдвиги в положении низкотемпературных минимумов  $T_1$  преимущественно характеризуют относительное изменение свободного объема, необходимого для мелкомасштабных молекулярных движений (в этом случае понижение температуры минимума соответствует увеличению свободного объема), а смещение высокотемпературных минимумов можно также трактовать как изменение гибкости цепи кортекса (то есть увеличение температуры минимума  $T_1$  свидетельствует о росте размера кинетического сегмента, соответствующего динамике кератиновых цепей).

По-видимому, благодаря разупорядочиванию аморфной фазы перераспределение свободного объема в поверхностных слоях более гидрофильных волокон происходит равномернее, чем в гидрофобных, в том числе и в макроскопическом масштабе. Последнее соответствует росту пористости гидрофильного образца. В гидрофобном образце вследствие сшивания кутикулы часть ее свободного объема из областей с непрерывным распределением макроскопического масштаба переходит в диспергированные микроскопические объемы, растет жесткость цепи волокна и ограничивается доступ к микроскопическим зонам свободного объема. В результате расширения распределения свободного объема по размерам в область малых его значений температурная зависимость свободного объема становится более плавной, что и отражается на положении низкотемпературного минимума  $T_1$  гидрофобного образца.

Воздействие НТП приводит к перераспределению общего и увеличению эффективного свободного объема в недостаточно упорядоченных и примыкающих к ним областях волокон. Это соответствует «разрыхлению» (уменьшению плотности) макромолекулярной упаковки в кутикуле и прилегающих к ней верхних слоях кортекса. Разрыхление поверхности способствует увеличению проницаемости кератина и обеспечивает увеличение степени гидрофильности войлочного образца. По достижению некоторого критического значения свободного объема создаются условия для реализации конформационных переходов и межцепных взаимодействий, способствующих формированию прочных поперечных связей разнообразной природы. Эта стадия отклика кератина на воздействие НТП может быть охарактеризована как этап «структурирования» ранее «разрыхленных» областей. При определенных условиях обработки масштаб процессов структурирования позволяет не только компенсировать падение, но и обеспечить прирост в плотности упаковки, а также способствует уменьшению проницаемости (доступности свободного объема) модифицированных волокон по сравнению с контрольными, что соответствует падению степени гидрофильности валяльно-войлочного материала. Таким образом, представленные результаты подтверждают полученные ранее данные рентгеноструктурного анализа о структурных изменениях образцов под воздействием плазменной обработки, приводящей к усреднению размеров пор и капилляров, разделению волокнистой структуры, уменьшению плотности и увеличению пористости исследуемого материала [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 11-01-00864-а, 12-01-00955-а) и Минобрнауки РФ (госконтракт № 14.740.11.0080).

### Summary

*L.R. Dzhanbekova, P.P. Sukhanov, I.Sh. Abdullin, A.F. Dresvyannikov, V.S. Zheltukhin.*  
Influence of Plasma Processing Conditions on Molecular Mobility and Molecular Packing of Keratin Fibers.

It is shown by the nuclear magnetic resonance method that the processing of keratin fibers in nonequilibrium low-temperature plasma at low pressure under hydrophobic and hydrophilic modes leads to the increase and redistribution of space, available for molecular movements, through the whole volume of the amorphous phase both in surface and close-packed subsurface layers. Under the hydrophobic mode of plasma processing, the process of surface loosening is finished by the formation of strong cross bonds, which limit the access to the formed voids of various scales and reduce the flexibility of keratin fibers.

**Key words:** nuclear magnetic resonance method, keratin, nonequilibrium low-temperature plasma, molecular mobility, molecular packing.

### Литература

1. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. – М.: Химия, 1966. – 340 с.
2. Рот Г.К., Келлер Ф., Шнайдер Х.М. Радиоспектроскопия полимеров. – М.: Мир, 1987. – 380 с.
3. Джанбекова Л.Р., Абдуллин И.Ш., Разумеев К.Э. Исследование изменений капиллярности нетканых материалов под действием ВЧ плазмы пониженного давления // Разраб. науч. основ и пром. освоение эффектив. технол. комплексов для произв. высококачеств. изделий из шерсти и др. натур. и хим. волокон: Сб. науч. тр. – ОАО НПК «ЦНИИШерсть», 1995. – № 1. – С. 3–27.

4. Фаррар Т., Беккер Э. Импульсная и Фурье-спектроскопия ЯМР. – М.: Мир, 1973. – 173 с.
5. Садова С.Ф. Использование обработки в тлеющем разряде для отделки шерстяных материалов // Шерстяная пром-сть. – 1991. – № 1. – С. 25–30.
6. Садова С.Ф., Баева Н.Н., Шарпатый В.А. Природа изменений физико-химических свойств шерсти, обработанной плазмой тлеющего разряда // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. – 1992. – Т. 35, № 2. – С. 101–103.
7. Абдуллин И.Ш., Вознесенский Э.Ф., Шарифуллин Ф.С., Джанбекова Л.Р. Модификация поверхности волокон шерсти в низкотемпературной плазме ВЧ разряда // Изв. вузов. Технология легкой пром-сти. – 2010. – Т. 8, № 2. – С. 12–15.
8. Суханов П.П., Минкин В.С., Кимельблат В.И., Зыкова В.В., Дорожкин В.П. Исследование структуры разветвлённых олигоэфиров методом ЯМР-спектроскопии // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 1370–1376.
9. Суханов П.П., Минкин В.С., Кимельблат В.И. Исследование разветвлённых олигоэфиров и сшитого полиуретанового эластомера методом ЯМР // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1983. – Т. 25, № 2. – С. 233–241.
10. Закиров И.Н., Иржак В.И., Ланцов В.М., Розенберг Б.А. О природе крупномасштабной подвижности в густосетчатых эпоксидных полимерах // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 1988. – Т. 30, № 5. – С. 915–921.
11. Абдуллин И.Ш., Абуталипова Л.Н., Желтухин В.С., Красина И.В. Высоочастотная плазменная обработка в динамическом вакууме капиллярно-пористых материалов: теория и практика применения. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2004. – 428 с.

Поступила в редакцию  
28.05.12

---

**Джанбекова Лилия Рустемовна** – кандидат технических наук, доцент кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета.

E-mail: [ganbekova@yandex.ru](mailto:ganbekova@yandex.ru)

**Суханов Павел Павлович** – доктор химических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химических технологий Казанского национального исследовательского технологического университета.

E-mail: [paulpost3@yandex.ru](mailto:paulpost3@yandex.ru)

**Абдуллин Ильдар Шаукатович** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета.

E-mail: [abdullin\\_i@kstu.ru](mailto:abdullin_i@kstu.ru)

**Дресвянников Александр Федорович** – доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Казанского национального исследовательского технологического университета.

E-mail: [nich140@kstu.ru](mailto:nich140@kstu.ru)

**Желтухин Виктор Семенович** – доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой математической статистики Казанского (Приволжского) федерального университета.

E-mail: [vzheltukhin@gmail.com](mailto:vzheltukhin@gmail.com)