

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИМЕРНОЙ СИСТЕМЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЬНОВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

INFLUENCE OF POLUMERIC SYSTEM COMPONENTS TO FUNCTIONAL PROPERTIES OF FLAX MATERIALS

С.В. Алеева
S.V. Aleeva

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН (г. Иваново)
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences (Ivanovo)
E-mail sva@isc-ras.ru

В докладе обоснованы подходы к установлению вида закономерностей «состав-свойство», отражающего ключевую роль отдельных видов полимерных спутников целлюлозы в составе лубяного пучка в изменении важнейших технологических свойств трепаного льняного волокна, в том числе его прядомых характеристик и сорбционной способности. Разработана многопараметровая зависимость, отражающая специфику влияния полимерных компонентов льноволокнистых материалов на величину внутренней удельной поверхности сорбента в воздушно сухом состоянии, а также возможности повышения доступности поровой структуры субстрата путем варьирования массовой доли спутников целлюлозы в перерабатываемом сырье.

Ключевые слова: льняное волокно; полимерный состав; физико-механические свойства; удельная поверхность; описание взаимосвязи.

The accesses to the determination of the type for regularities "structure-property" which are characterize the key role of the certain types of the cellulose polymer companions in the bast to change of the most important technological properties of the scutched flax fibre including his spinning characteristics and sorption capacity having been founded in report. The multiparameter dependence characterising the influence nature of polymer components from flax materials to the value of internal specific surface area of the air-dry sorbent and the possibility to increase of the pore substrate accessibility by variation of the mass proportion of the cellulose companions at the reprocess raw having been developed.

Keywords: flax fibre; polymer composition; physical and mechanical properties; specific surface area; description of the interconnection.

Многолетний опыт исследований в области изучения химико-морфологических свойств лубоволокнистых материалов широкого спектра селекционных сортов льна-долгунца [1-3] позволил экспериментально обосновать наличие определяющей роли полимерных компонентов льноволокна в изменении важнейших технологических характеристик текстильных полуфабрикатов и готовой продукции [4-6]. Разрабатываемые подходы к формализации имеющихся взаимосвязей позволили установить, что для отдельных видов показателей физико-механических свойств льняного волокна существует определенная совокупность полимерных спутников целлюлозы в составе лубяного пучка, которая оказывает первостепенное влияние на величину контролируемого параметра.

В частности, математическая обработка совокупности данных о полимерном составе 60 образцов трепаного волокна селекционных сортов льна-долгунца с различной предысторией его получения дает следующий вид многопараметровой эмпирической модели «состав-свойство» для показателя гибкости волокна Γ (мм), определяемого по методике [7]:

$$\Gamma = 291,37 - 2,2399 \cdot \Gamma_{\text{ц}} - 48,6781 \cdot \text{Л} + 2,5858 \cdot \text{Л}^2, \quad R = 0,9775 \quad (1)$$

Зависимость (1) с достаточно высокой степенью аппроксимации описывает совокупность экспериментальных данных и демонстрирует, что гибкость объекта определяется, прежде всего, массовой долей гемицеллюлоз ($\Gamma_{\text{ц}}$, масс. %), составляющих

основу гумми-веществ в паренхимных тканях льняного стебля, и содержанием лигнина (Л, масс. %). Причем, влияние нейтральных полисахаридов корректно отражается линейной функцией, а вклад лигниновых примесей описывается полиномиальной функцией второй степени. Данный характер зависимости обусловлен, по-видимому, высокой чувствительностью показателя Γ к содержанию лигнина в межклетных образованиях льняных комплексов ($\leq 8,0$ масс.%) и малой его зависимостью при более высоких значениях Л, связанных с присутствием в материале примесей костры. Пектиновые вещества (П) не оказывают определяющего влияния на степень гибкости льняных комплексов. Наличие соответствующих тенденций при графическом представлении экспериментальных данных на рис.1 демонстрирует оправданность примененного варианта описания совокупного влияния примесей.

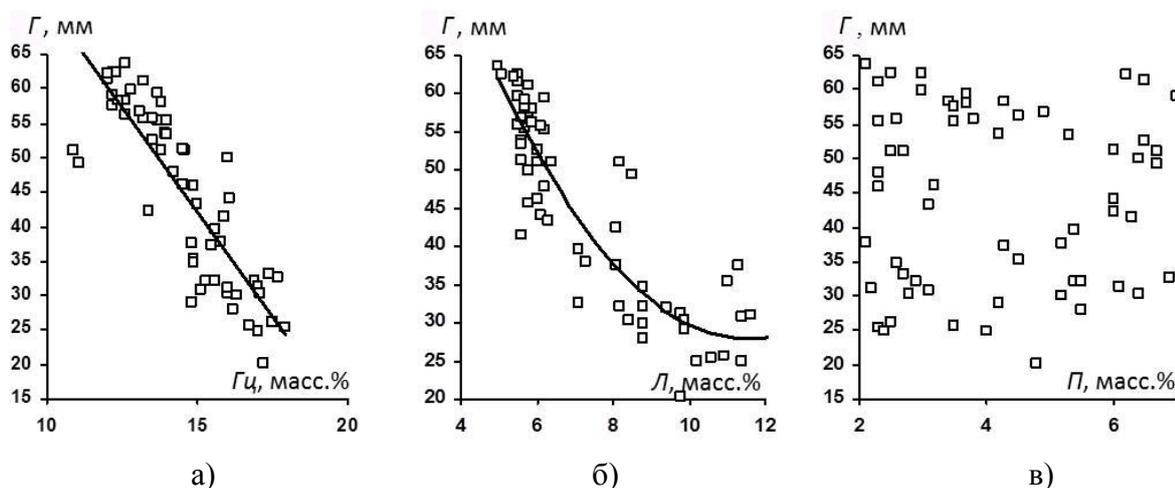


Рис. 1. Отображение совокупности данных гибкости (Γ) льняных комплексов при соответствующих значениях массовой доли гемицеллюлоз (а), лигнина (б) и пектиновых веществ (в)

Ключевую роль в изменении показателя линейной плотности волокна (Γ , текс) играют пектиновые вещества и гемицеллюлозы. В отличие от гибкости эта характеристика волокна не зависит от содержания лигнина. При повышении полноты разрушения паренхимных тканей стебля и, в частности, гемицеллюлоз в процессе переработки льняного сырья возрастает расщепляемость лубяных пучков при понижении, соответственно, линейной плотности образующихся комплексов. Вместе с тем расщепление пектинов, являющихся клеящей основой связующих веществ, ограничивается определенным оптимумом, предупреждающим элементаризацию технического волокна, что отражается полиномиальным видом зависимости 2-й степени по данной полимерной составляющей.

$$\Gamma = 3,2508 + 0,1482\Gamma_{ц} + 0,5119\Pi - 0,1225\Pi^2, \quad R = 0,9575 \quad (2)$$

Согласно уравнению (3) показатель удельного разрывного усилия льняных комплексов P_y , характеризующий способность волокна к дроблению в предстоящем процессе прядения, преимущественно определяется содержанием целлюлозной компоненты (Ц, масс. %):

$$P_y = \frac{P}{T} = 29,1085 - 0,9098Ц + 0,0147Ц^2 + 0,4504\Pi + 0,5126Л - 0,0302Л^2; R = 0,9982 \quad (3).$$

Отражение основного волокнообразующего полимера полиномом 2-й степени оправдано, поскольку повышение показателя после экстремума попадает на область выше 90 %-ного содержания целлюлозы, что характерно для состояния элементарных волокон,

которые обладают более высокой прочностью в сравнении с уровнем значений для льняных комплексов. Представленная на рис. 2 совокупность экспериментальных данных для исследуемых образцов демонстрирует, что величина P_y линейно повышается с ростом содержания пектинов и экстремально меняется при изменении массовой доли лигнина. При этом присутствие гемицеллюлозных образований не имеет определяющей роли для данного показателя физико-механических свойств волокна.

Разработанный подход установления закономерностей «состав-свойство» предполагается распространить и для описания взаимосвязей между составом многокомпонентной биополимерной системы и ее сорбционными свойствами в рамках решения задач, направленных на поиск эффективных методов управления процессами совершенствования поровой структуры льноволокнистых материалов.

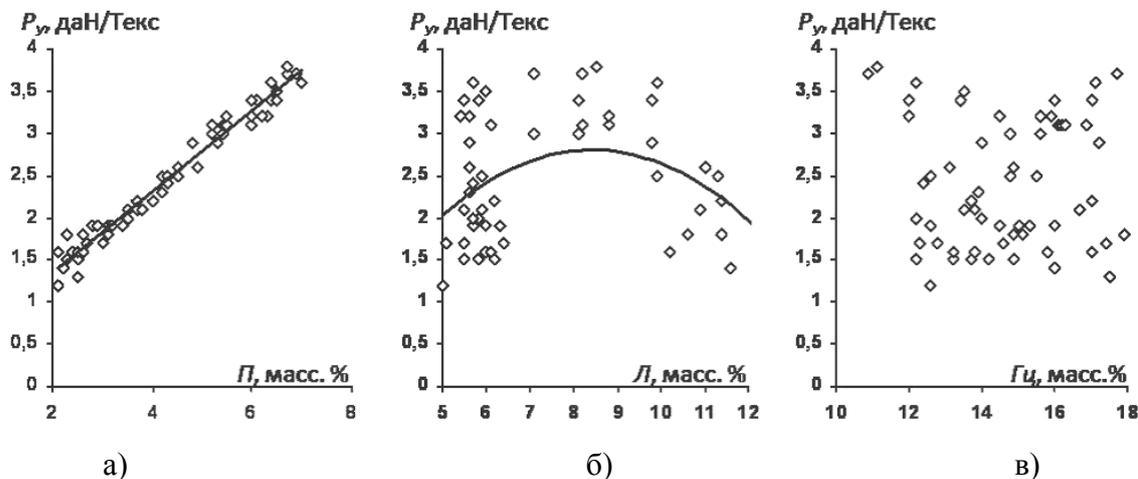


Рис. 2. Совокупность данных удельного разрывного усилия льняных комплексов (P_y) при соответствующем содержании пектиновых веществ (а), лигнина (б) и гемицеллюлоз (в)

В ходе исследования анализу подвергались образцы трепаного стланцевого волокна пяти селекционных сортов льна-долгунца, выращенных на опытных полях ВНИИ льна в Тверской области. Развитие поровой структуры волокна оценивали по показателю площади удельной поверхности пор $S_{уд}$ (m^2/g) с применением общепринятого метода низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота при 77 К на газовом сорбционном анализаторе NOVA 1200e. Анализ полимерного состава и сорбционных свойств сопоставляемых образцов льняного волокна проведен с дифференциацией данных для комлевой, вершинной и срединной зон льняного стебля. Совокупность результатов анализа представлена в таблице.

Таблица.

Характеристика поровой структуры льняного волокна с учетом содержания полимерных компонентов стланцевого волокна селекционных сортов льна-долгунца

№ п/п	Сорт	Зона стебля	Полимерный состав образцов льна, масс. %					$S_{уд}$, m^2/g
			Ц	П	Гц	Л	Лр	
1	Зарянка	вершина	75,5	2,1	12,6	5,0	0,4	8,5
2		середина	73,9	3,0	12,8	5,5	0,4	7,5
3		комель	75,0	2,5	12,2	5,5	0,4	9,3
4	Алексим	вершина	73,9	3,2	14,5	6,0	0,2	1,3
5		середина	72,5	2,3	14,2	6,2	0,2	2,6
6		комель	73,0	2,3	13,7	6,2	0,3	3,6

Продолжение таблицы 1

7	Ленок	вершина	72,5	5,3	14,0	5,6	0,2	0,5
8		середина	71,6	4,9	13,1	5,6	0,2	2,8
9		комель	72,8	4,3	12,4	5,7	0,3	3,9
10	А-93	вершина	72,4	3,8	13,5	5,5	0,2	2,8
11		середина	71,5	4,2	13,9	5,6	0,2	2,1
12		комель	70,2	4,5	12,6	5,9	0,3	3,2
13	Могилевский-2	вершина	74,8	2,3	14,9	6,2	0,4	10,3
14		середина	72,8	3,1	15,0	6,2	0,5	11,4
15		комель	73,5	2,7	14,6	6,5	0,4	10,3

Вполне очевидно, что поровая система волокнистого материала формируется фибриллярной структурой целлюлозы. Вместе с тем при оценке доступности внутренней структуры для сорбируемых веществ комплексного лубяного пучка величина удельного содержания волокнообразующего полимера не является определяющей при наличии окружения из полимерных спутников. Анализ данных таблицы свидетельствует об отсутствии четко выраженных корреляций между показателями ζ и $S_{уд}$. При одинаковых значениях ζ в образцах разных сортов льна-долгунца (см. строки 2 и 4; 5 и 7; 9 и 14) различия в величине $S_{уд}$ могут достигать 2,9...5,8 раза, что свидетельствует о влиянии других полимерных компонентов волокна, которые наряду с целлюлозой определяют совокупный результат изменения поровой структуры волокнистой матрицы.

Нетрудно видеть, что наличие высокого содержания пектиновых веществ в лубяном пучке негативно отражается на достигаемом уровне показателя $S_{уд}$. Это вполне ожидаемо, поскольку полиурониды льна являются вязкими лиофильными коллоидами, не обладающими собственной микропоровой системой. Вместе с тем в зависимости от зоны дислокации они различаются структурной организацией. Полиуронидная составляющая инкрустирующего слоя остатков паренхимы представляет собой высоко разветвленные соединения, являющиеся клеящей основой гумми-веществ. В структуре льняных комплексов пектин характеризуется меньшей разветвленностью макромолекул и возрастающей степенью метоксилирования галактуронатных звеньев по мере приближения к фибриллярным образованиям целлюлозы в элементарном волокне. В связи с вышеизложенным физическая модель изменения доступности внутренней структуры льноволокнистого материала предусматривает двойственный характер влияния полиуронидов в разных структурных зонах материала при сохранении общей негативной тенденции, связанной с блокированием внутренних поровых пространств.

Физическое моделирование системы учитывает также различие физического состояния гемицеллюлозных соединений в составе гумми-веществ инкрустов (вязкие аморфные полимерные образования преимущественно с участием ксилоглюканов) и в структуре клеточной стенки элементарного волокна, где примыкающие к поверхности целлюлозных фибрилл макромолекулы арабиногалактанов и галактоманнанов, благодаря односторонней ориентации боковых ответвлений от цепи главных валентностей, способствуют аморфизации надмолекулярной структуры волокнистого материала. Как свидетельствуют данные таблицы, для повышения площади удельной поверхности комплексного волокна нейтральные полисахариды паренхимных тканей целесообразно удалять. Вместе с тем математическая модель должна описывать разнонаправленный характер влияния гемицеллюлозного фактора.

Рассматривая в физической модели роль примесей лигнина, констатируем отсутствие пористости в межклетных его образованиях, обладающих жестко сшитой структурой. В связи с этим прямые корреляции между показателями L и $S_{уд}$ маловероятны. Вместе с тем наличие и стимулированное увеличение дефектности в этих структурах за счет деструкции внутренних связей (например, под действием лигниндеструктирующей почвенной

микрофлоры в процессе лугового расстила при получении стланцевого волокна или биохимической подготовки волокна [8, 9]) может обеспечить вклад в развитие поровой структуры материала. Идентифицировать участие лигниновой компоненты лубяного пучка в формировании удельной поверхности предложено с учетом содержания полимера, способного растворяться в серной кислоте (J_p). Причем фактор прироста растворимого лигнина оказывает однонаправленное положительное влияние на изменение показателя $S_{уд}$.

Полученная эмпирическая модель «состав-свойство» при варьировании величин долевого содержания в волокне основных полимерных компонентов имеет вид:

$$S_{уд} = -0,9646 + 0,4095Ц - 0,5861П - 0,0418П^2 + 0,0452Гц - 0,1300Гц^2 + 0,0955J_p, \quad (4)$$

$$R = 0,9135$$

Свободный член уравнения (4), очевидно, отражает влияние неучтенных компонентов волокнистой системы, в частности, воскообразных примесей, соединений белковой природы и др. Модель в первом приближении отражает максимальный уровень пористости целлюлозной составляющей биополимерной системы на уровне $41 \text{ м}^2/\text{г}$ и позволяет оценить возможности корректировки сорбционной способности льняных материалов, в частности, с применением нанотехнологий селективного биокатализируемого расщепления полимеров.

Следует отметить, что предлагаемая зависимость отражает совокупность исходных положений физической модели. Вместе с тем она позволяет вычлнить индивидуальный вклад полимерных компонентов льняного волокна в совокупный результат изменения площади удельной поверхности. Для большей наглядности влияния нецеллюлозных полисахаридов льна на рис. 3. приведена графическая интерпретация данных зависимости (4).

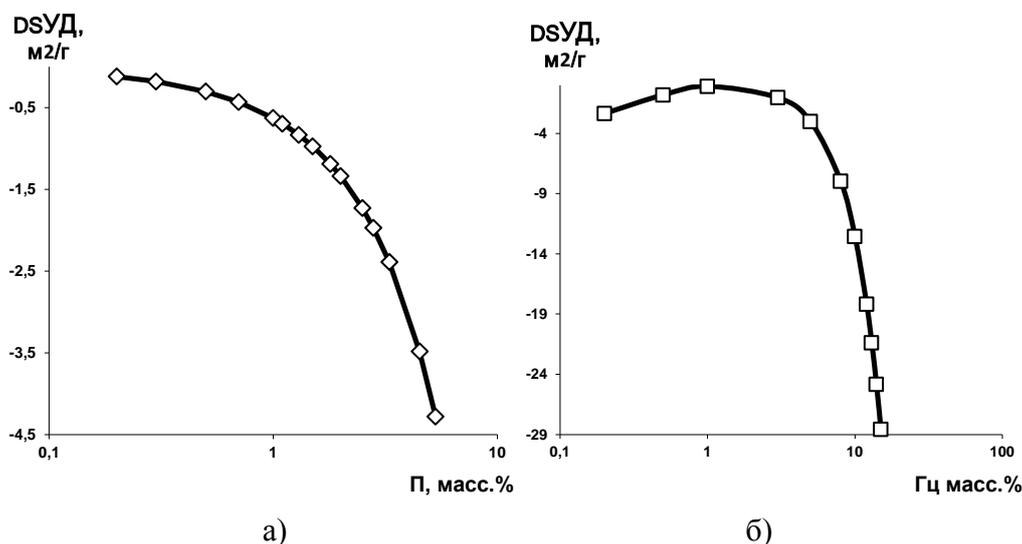


Рис. 3. Изменение удельной поверхности льняного волокна при варьировании долевого содержания пектиновых веществ (а) и гемицеллюлозных соединений (б)

Оценивая влияние полиуронидов, следует отметить что наиболее значимый вклад в улучшение доступности поровой структуры волокна вносит извлечение пектина из зон межклетных образований ($П \geq 1,0 \dots 1,5$ масс.%). Принимая во внимание замедление прироста величины $\Delta S_{уд}$ при расщеплении полиуронидов срединных пластинок ($П < 1$ масс. %), целесообразно учитывать, во-первых, технологическую необходимость присутствия определенного количества пектиновых веществ в продуктах прядения для обеспечения их механической прочности [10], во-вторых, способность пектиновых веществ к участию в межчастичных взаимодействиях и эффективность их участия в хемосорбционных процессах [11].

Интенсивное удаление гемицеллюлозных компонентов инкрустирующих образований в льняных комплексах ($G_c > 7...8$ масс.%) является положительным фактором, способствующим повышению доступности внутренней поверхности лубяного пучка и развитию его пористости. Наличие экстремума при величине G_c 1,0 масс.% отражает нежелательность разрушения нейтральных полисахаридов, дислоцирующихся в клеточной стенке элементарного волокна и способствующих аморфизации их фибриллярной структуры.

Таким образом, получено корреляционное соотношение, отражающее специфику влияния полимерных компонентов льноволокнистых материалов на величину внутренней удельной поверхности сорбента в воздушно сухом состоянии, а также возможности повышения доступности поровой структуры субстрата путем варьирования массовой доли спутников целлюлозы в перерабатываемом сырье. Перспективным вариантом решения задач селективного расщепления полимеров является применением нанотехнологий биокатализируемой модификации льняного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №15-43-03075р_центр_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудряшова Т.А., Кудряшов А.Ю., Кокшаров С.А. и др. Влияние условий выращивания льна-долгунца сорта «Алексим» и первичной обработки льнотресты на свойства трепаного волокна // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. №2. С. 31-34.
2. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Кудряшова Т.А. и др. Свойства льняного волокна селекционного сорта льна-долгунца «А-93» с опытных участков в тверской и костромской областях // Химия растительного сырья. 2008. № 3. С. 51-54.
3. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Скобелева О.А. и др. Полимерный состав трепаного льняного волокна селекционных сортов льна-долгунца «Зарянка» и «Могилевский-2» // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 6. С. 93-96.
4. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Дифференцированная оценка влияния примесей льняного волокна на свойства пряжи // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2011. № 1. С. 66-70.
5. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Влияние химических способов подготовки льняного волокна на свойства формируемой пряжи // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2015. № 6 (360). С. 94-98.
6. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials // Russian Journal of General Chemistry. 2012. V. 82. № 13. P. 2279-2293.
7. Пашин Е.Л., Кудряшов А.Ю., Серова Е.Н. и др. Оценка технологического качества льна-долгунца в системе государственного сортоиспытания – Кострома: ГНУ ВНИИЛК. 2006. 43 с.
8. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // AUTEX Research Journal. 2015. V. 15. № 3. P. 215-225.
9. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Новые возможности использования ферментативного катализа при подготовке и белении льняных тканей // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2009. №3. С. 51-53.
10. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Оценка качества подготовки льняного волокна к процессам прядения // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. 2008. № 1. С. 16-19.
11. Chistyakova G.V., Koksharov S.A. Features of pectin biodegradation in the presence of sodium ethylenediaminetetraacetate // Russian Journal of General Chemistry. 2014. V. 84. № 4. P. 763-766.