

4. Пророкова Н.П., Хорев А.В., Вавилова С.Ю. Химический способ поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата. Часть 1. Исследование действия растворов гидроксида натрия и препаратов на основе четвертичных аммониевых солей // Хим. волокна, 2009. №3. – С. 11-16.
5. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кузьмин С.М., Холодков И.В. Модифицирование поверхностно-барьерным разрядом полиэфирных волокнистых материалов в целях улучшения их гидрофильности // Журнал прикладной химии. 2016. Т. 89, вып.1. – С. 119-127.
6. Халявка Т.А., Шимановская В.В., Стрелко В.В., Капинус Е.И. Фотокаталитическая активность диоксида титана в процессах деструкции метиленового гособога и тетрахлорфлуоресцеина в водных растворах // Теорет. и эксперим. химия. 2001. Т. 37. № 1. С. 53 – 57.
7. Красители для текстильной промышленности // под ред. А.Л. Бяльского, В.В. Карпова. М.: Химия, 1971. 312 с.

УДК 677.071./8

ИННОВАЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ АРМИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ БИОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

INNOVATION IN OBTAINING OF REINFORCING MATERIALS FROM FLAX RAW TO BIOPOLYMER COMPOSITES

С.А. Кокшаров
S.A. Koksharov

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: ksa@isc-ras.ru

В докладе рассматриваются перспективы развития рынка полимерных композитных материалов с вложением льноволокнистого армирующего компонента. Показаны возможности создания технологического прорыва в сфере отечественного льноперерабатывающего производства для обеспечения индустрии композитов широким ассортиментом армирующих продуктов на основе биомодифицированного и элементаризованного льноволокна и льняной нанокристаллической целлюлозы с высокой однородностью структурных и физико-механических свойств.

Ключевые слова: биополимерные композиты, льняной армирующий наполнитель, биомодифицированное льноволокно, элементаризованное волокно, льняная наноцеллюлоза, упруго-деформационные свойства

The prospects of development market of the polymer composite materials containing the flax fibrous reinforcing component are discussed in this report. The possibility of a technological breakthrough in the domestic flax processing industry to ensure the composites production a wide range of reinforcing products containing biomodified and elementarised flax fiber and the flax nanocrystalline cellulose having a high uniformity of the structural and physical-mechanical properties having been shown

Keywords: biopolymer composites, flax reinforcing filler, biomodified flax fiber, elementarised fiber, flax nanocellulose, elastic-deformation properties

Фонд содействия инновациям в конце 2016 г. ввел новый вид программы конкурсной поддержки инновационных проектов - «РАЗВИТИЕ-НТИ», которая ориентирована на реализацию планов мероприятий ("дорожных карт") Национальной технологической инициативы (НТИ) в соответствии с постановлением Правительства РФ № 317 от 18 апреля 2016 г. НТИ разрабатывается Агентством стратегических инициатив по заданию правительства и предполагает создание стратегий развития принципиально новых рынков, встраивания в глобальные мировые рынки AeroNet, AutoNet, EnergyNet, FinNet, FoodNet, HealthNet, MariNet, NeuroNet, SafeNet и др., а

также определение ключевых технологий, за счет которых будут созданы продукты и сервисы на новых рынках, способных породить технологический прорыв для обеспечения национальной безопасности страны, повышения качества жизни людей и развития отраслей нового технологического уклада.

Обязательными условиями поддержки проектов по программе является соответствие целям, направлениям, показателям и значимым контрольным результатам "дорожных карт", ориентированность на преодоление существующих технологических барьеров для реализации дорожных карт и/или развитие приоритетных технологических направлений НТИ. Сформированная редакция перечня приоритетных групп технологий НТИ [1] предусматривает, в частности, развитие имеющих конкурентные преимущества технологических заделов в создании прогрессивных материалов, отвечающих современным требованиям экологической безопасности и обладающих уникальными функциональными свойствами, в т.ч. на основе нанотехнологий. Соответствующие пункты вошли, в частности, в разделы «Новые производственные технологии» по направлениям «ЭнерджиНет» НТИ и «Маринет» НТИ в следующей редакции:

- композиционные материалы с низкими массовыми и высокими прочностными характеристиками для ветроэнергетики и способы изготовления аэродинамических поверхностей из них;
- новые нанокompозитные материалы применимые при освоении ресурсов мирового океана.

В развитии данных отраслевых сегментов одну из ключевых ролей будет играть неуклонное расширение использования полимерных композиционных материалов (ПКМ). Состояние мирового рынка ПКМ отражено на рис. 1 данными Минпромторга РФ [2] По прогнозу к 2020 г. объем рынка должен возрасти до 22,5 млн. т, что в 1,3 раза превысит уровень 2015 г.

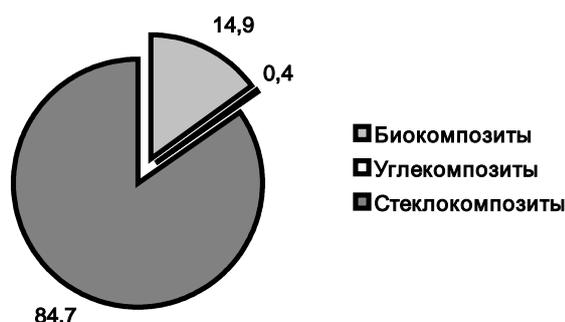


Рис. 1. Структура мирового рынка композитов по виду материалов (2015 г.)

В числе преимуществ композитных материалов следует отметить пониженную массу и сокращение материалоемкости деталей, коррозионную стойкость, радиопрозрачность и магнитную инертность, антифрикционные и демпфирующие свойства, возможность изготовления сложных форм и замены нескольких деталей одной (уменьшение узлов соединения, обеспечение герметичности), простоту ремонта, исключение операции покраски и др. Расширение применения стекло- и углепластиков обусловлено их способностью сравниться по совокупности физико-механических характеристик со сталью или, например, с алюминием. Прочность при растяжении вдоль волокон однонаправленного слоя композитов может достигать от 1,0 до 2,5 ГПа в зависимости от уровня прочности волокон, типа и содержания связующего.

Флагманы отечественного судостроения, такие как ФГУП «Крыловский государственный научный центр», ЦНИИ КМ «Прометей», большое внимание уделяют использованию ПКМ в создании перспективных видов триботехнических и вибродемпфирующих материалов. Применение композитных антифрикционных материалов (углепластики марок УГЭТ или ФУТ) в узлах трения вместо бронзы или баббита позволили

осуществить переход с масляной смазки на водную, что является практическим шагом в удовлетворении возрастающих экологических требований к среде обитания. Шумопоглощающие материалы на основе ПКМ «Випоком» получают широкое применение как внутри судовых помещений, так и для наружных конструкций. Примером успешного решения задач снижения уровня шума и вибрации в машинном отделении судов является применение изготавливаемых Крыловским центром композиционных соединительных муфт большой мощности (крутящий момент до 230 кН/м), позволяющих компенсировать расцентровки соединяемых валов до 10 мм.

Вместе с тем угле- и стеклопластики не лишены технологических недостатков. Наряду с отсутствием отечественной сырьевой базы для получения углеродного волокна и известной трудностью его переработки, связанной с крайне высокой жесткостью и хрупкостью волокон, для композитов на его основе отмечаются отсутствие шумо- и вибропоглощающей способности, невозможность повторной переработки и связанные с этим экологические проблемы утилизации. Стеклопластики в результате поглощения морской воды в течение 1-2 месяцев снижают механическую прочность на 10-15%. Это обусловлено наличием в структуре стекловолокна пор и микротрещин, не заполненных полимерным связующим в связи с отсутствием химических взаимодействий на границе раздела фаз.

Анализ основных тенденций развития технологии производства перспективных видов ПКМ убедительно свидетельствует, что в число важнейших мировых рыночных трендов входит создание биокompозитов на основе натуральных волокон, таких как лен, пенька, джут, сизаль, кокос и др. По данным отраслевой группы European Bioplastics, рынок биокompозитов в среднесрочной перспективе будет расти более чем на 350%. Согласно данным IfBB (Институт биопластика и биокompозитов университета Ганновера) и Nova-Institut [3], мировые производственные мощности биокompозитов возрастут в период с 2010 г. по 2019 г. с 1,8 до 7,8 млн. т в год.

Как известно, натуральные волокна характеризуются меньшим удельным весом, большей удельной прочностью, чем стекловолокно, что особенно важно в изделиях, спроектированных под условия высокого сопротивления изгибу, а также коррозионной устойчивостью, хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Их производство не требует больших капиталовложений и трудозатрат. К важным природным качествам льняного волокна, позитивно отличающим его от стекло- и углеволокнистых материалов, причисляют отсутствие извитости и малую деформируемость при удлинении (не более 2 %). Это обеспечивает снижение деформационных напряжений на межфазной границе с полимерным связующим и вероятности образования усталостных дефектов при многократных нагрузках. Кроме того, развитая внутренняя поверхность волокна и обилие реакционных группировок благоприятны для химических взаимодействий и прочных адгезионных контактов с полимерным связующим.

В табл. 1 приведены данные западноевропейской компании NATEX, которая достигла немалых успехов в разработке и изготовлении ПКМ с вложением натуральных волокон как по препреговой, так и по инфузионной технологиям [4]. Сочетание технических и экономических достоинств биополимерных композитов обуславливает актуальность концентрации усилий на опережающем развитии приоритетного направления создания перспективных льносодержащих ПКМ.

Таблица 1

Свойства ПКМ на основе армирующих волокон (45°С)

Показатель		Стекло	Лен
предел прочности, МПа/(г·см ³)	при изгибе	40	44,6
	при растяжении	29,2	25,4

модуль упругости, ГПа/(г·куб.см)		1,9	2
стоимость	долл. США/кг	1,87	0,40
	долл. США/м ³	4850	600

Льноволокнистый компонент может применяться как в виде неориентированного армирующего наполнителя (фибра, холсты или ленты, пропитанные полимерным связующим), так и в качестве структурообразующих текстильных систем, ориентированных в одном или нескольких направлениях. Необходимо отметить возрастание требований к качеству текстильных основ применительно к двум трендовым направлениям совершенствования структурной организации ПКМ. Первый вектор направлен на получение супертонких высокопрочных материалов, в частности для производства корпусов электронных гаджетов и средств цифровой навигации. Второй ориентирован на создание объемных, слоисто-каркасных структур в т.ч. на базе многослойных полотен, получаемых с применением методов 3d-ткачества.

Однако современный уровень развития техники и технологии отечественного льноперерабатывающего производства объективно сдерживает реализацию обоих вышеуказанных направлений. Особое значение имеют тонина волокнистого материала и ее однородность, что не удастся обеспечить существующими методами первичной обработки льнотресты и выделения чесаного, короткого волокна или очеса в виде раздробленных комплексов с большими различиями толщины и длины. Это обуславливает широкие диапазоны нормативного варьирования показателя линейной плотности льноволокнистого сырья. Действующие стандарты допускают присутствие в волокнистой массе значительного количества дефектов. В соответствии с ОСТ Р 17-05-012-94 в зависимости от номера чесаного льняного волокна общее содержание пороков (костра, недоработки) и инкрустов может составлять от 2,3 до 10,5 %. В коротком льняном волокне согласно ГОСТ 9394-76 нормированная массовая доля костры и сорных примесей может составлять до 24 %.

Если наличие некоторого количества пороков может быть допустимо для бытовой сферы применения льноволокнистых материалов, то в случае их использования для формирования ПКМ это становится критичным. Наличие одного демонстрируемого на рис. 2 структурного дефекта в виде неразработанного фрагмента лубяных пучков в результате неравномерной пропитки полимерным связующим может стать причиной брака сложной детали, а при несвоевременном выявлении - угрозой для безопасного ее применения.

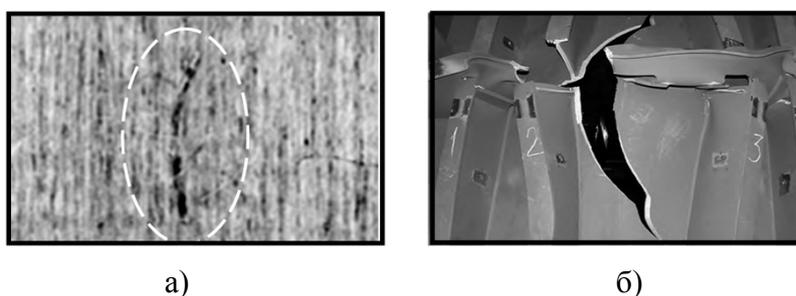


Рис. 2. Порок (недоработка) в настиле чесаного льняного волокна (а) и разрушение ПКМ (б)

Комплекс инновационных технических и технологических решений, объединенных основополагающей целью повышения структурной однородности материалов из льна, используемых для армирования полимерных композитов, базируется на возможностях повышения ровноты продукта путем последовательного углубления морфологического уровня воздействия на систему (рис. 3). В первом случае эффект достигается посредством разрушения крупных примесных образований, обеспечивается выравнивание толщины прослоек связующих веществ в льняных комплексах и равномерности их дробления в

процессах формирования пряжи. Во втором – путем разрушения льняных комплексов до элементарных волокон, в третьем – за счет выделения кристаллитных областей микрофибрилл целлюлозы.

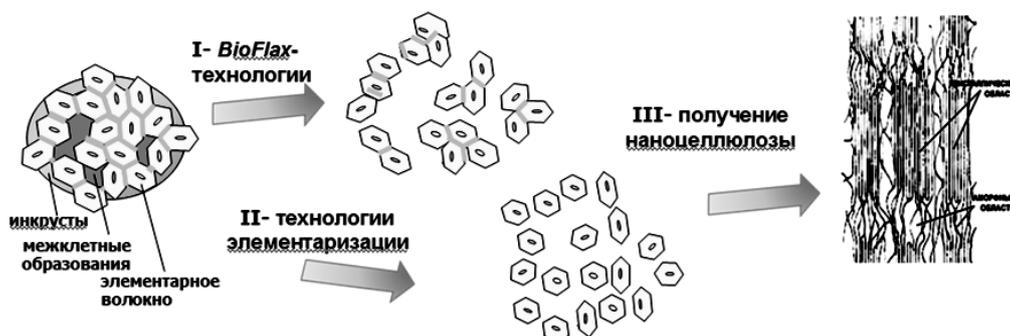


Рис. 3. Методы повышения структурной однородности продукции из льноволокнистого сырья

Совокупность вариантов обеспечит получение трех разновидностей материалов, которые позволят охватить весь спектр востребованных форм текстильной основы для ПКМ:

- 1) биомодифицированное комплексное волокно (**БКВ**);
- 2) механически элементаризованное волокно (**МЭВ**);
- 3) льняная нанокристаллическая целлюлоза (**ЛНКЦ**).

При получении БКВ волокнистая система освобождается от массивных отложений нецеллюлозных примесей на поверхности льняных комплексов и во внутренних крупных межклеточных образованиях, порождающих «шишковатость» текстильной продукции. При этом сохраняются тонкие соединительные пластинки между элементарными волокнами, определяющие упруго-деформационные свойства продукта. Мировым трендом является применение в этих процессах приемов селективного ферментативного расщепления полимерных примесей льняного волокна. В проекте реализуются прорывные направления использования биокатализа на базе новых знаний: о закономерностях синергизма действия комплекса ферментов в волокнистом субстрате [5, 6]; о пространственно локализованном действии ферментов в структуре волокна [7, 8]; о применении продуктов расщепления полисахаридов в качестве реагентов для целевых химических реакций, в т.ч. для деструкции лигнина [9-11].

МЭВ представляет собой массу выделенных элементарных волокон льна [12] с высокой степенью очистки от всех связующих веществ лубяного пучка без повреждения уникальной структуры их клеточной стенки, характеризующейся многослойностью и специфической встречной спиральной ориентации целлюлозных макрофибрилл, высокой плотностью упаковки фибрилл, а также максимальной для всех растительных материалов длиной макромолекулярной цепочки целлюлозы (степень полимеризации до 36000).

Новизна реализуемого подхода к получению МЭВ заключается в использовании нового принципа высвобождения элементарных волокон льна из биополимерного окружения с применением циклических деформирующих воздействий, интенсивность которых определяется на основании анализа упруго-механических свойств межклеточных образований, скрепляющих структуру льняных комплексов [13]. Разрабатываемый метод лишен известных недостатков как технологии механической катонизации, сопряженной с поперечным разрывом значительной части элементарных волокон при сохранении их связанности в комплексах, так и химических способов дробления лубяных пучков, в результате которых разрушению подвергаются не только межклеточные вещества, но и внутренняя структура элементарных волокон.

Удаление из БКВ и МЭВ аморфных компонентов связующих веществ отражается в повышении их механических характеристик, что представлено на рис. 4 значениями удельного модуля упругости, приведенного к единице массы материала. Оптимизация условий выделения МЭВ может обеспечить дополнительное увеличение показателя $E_{уд}$ до

1,5 раз с учетом сведений [14] о величине модуля упругости льняного волокна около 70 ГПа, что обеспечит выход на уровень, сопоставимый с арамидными материалами.

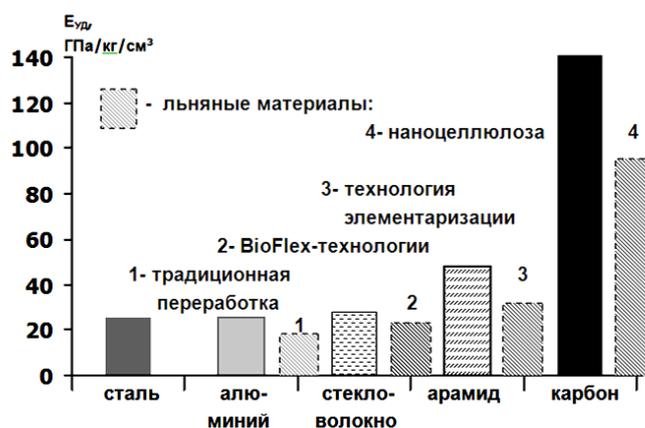


Рис. 4. Модуль упругости на единицу веса материалов

Получение биокomпозитов, армированных препаратами льняной наноцеллюлозы, причисляется аналитиками к числу глобальных мировых трендов и может обеспечить получение ПКМ, сопоставимых по уровню упруго-деформационных свойств с углепластиковыми (см. рис.4). Благодаря регулярности и плотности водородных связей между макромолекулярными фрагментами полисахарида внутри фибрилл продукт обретает чрезвычайно высокий уровень механической прочности [15]. Присутствие 5 % НКЦ увеличивает выносливость материалов в десятки раз в сравнении с неармированным полимерным связующим. Перспективно использование НКЦ для заполнения пустот в структуре других армирующих материалов. Наряду с повышением механических свойств материалов добавки НКЦ позволяют изменять электрические показатели композитов, оптические свойства, регулировать влажность [16,17]. Выявлены закономерности влияния условий гидролиза фибриллярной целлюлозы и сушки НКЦ на стабильность водных суспензий, морфологию поверхности, термостойкость продукта [18, 19]. Показана возможность повышения температуры разложения композита на 70°C относительно уровня показателя для полимерного связующего [20].

Новизна технических решений, положенных в основу разрабатываемого технологического прототипа получения лНКЦ, напрямую связана с применением на входе новой формы субстрата – пуховой фракции МЭВ. Это должно способствовать решению экологических проблем, характерных для цикла предварительной переработки лигнинсодержащего растительного сырья (древесины), поскольку исключаются процессы, которые являются неблагоприятными для окружающей среды (применение сероуглерода и др. токсичных веществ, выброс вредных веществ на основе азота, хлора, формальдегида, углеводов). Химически мягкие условия освобождения нанофибриллярной целлюлозы элементарных волокон от связующих веществ должны обеспечить возможность выделения кристаллитных областей в минимально поврежденном состоянии с длиной наночастиц до 500 нм и даже 1500 нм.

Таким образом, новые технологии позволят получить широкий спектр инновационных армирующих материалов, включающих ровинг (настилы) БКВ и пряжу БКВ мокрого прядения; ленту, нетканые полотна и пряжу сухого прядения на основе МЭВ, водные дисперсии, органогели и аэрогели лНКЦ. Сведения о технических характеристиках продукции отражены в докладе. Новые разновидности льноволокнистых материалов позволяют охватить весь спектр востребованных форм текстильной основы для ПКМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сквозные технологии НТИ. // Электронный ресурс. <http://nti.one/technology/> (дата обращения 28.03.2017).

2. Формирование массовой индустрии композиционных материалов для повышения конкурентоспособности гражданских секторов экономики. Минпромторг РФ. // Электронный ресурс. http://csr-nw.ru/files/csr/file_content_1234.pdf. (дата обращения 03.10.2016).
3. Рынок биопластиков ожидает дальнейший рост. // Электронный ресурс. <http://www.tnhi.ru/news/644/> (дата обращения 03.10.2016).
4. Донецкий К.И., Хрульков А.В. Применение натуральных волокон при изготовлении полимерных композиционных материалов // Электронный ресурс. <http://viam-works.ru/plugins/content/journal/uploads/articles/pdf/779.pdf>. DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-2-9-9.
5. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Особенности биохимической мацерации отечественного и импортного льняного сырья: закономерности расщепления полиуронидных соединений ферментами пектолитического комплекса // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 5-10.
6. Алеева С.В., Чистякова Г.В., Кокшаров С.А. Спектрофотометрический метод определения степени метоксилирования полиуронидных соединений льняного волокна // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 10. С. 118-121.
7. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Химия и технология биокатализируемого наноконструирования льняных текстильных материалов // Российский химический журнал. 2011. Т. LV. № 3. С. 46-58.
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. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Сопоставление редуцирующей способности растворов альдоз // Журнал органической химии. 2012. Т.48. №1. С. 88-93.
11. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Анализ химических превращений лигнина в щелочных растворах моносахаридов // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 47-52.
12. Стокозенко В.Г., Ларин И.Ю., и др. Влияние элементаризации льноволокна на его свойства и состав примесей // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2016. № 4. С. 54-58.
13. Патент РФ № 2497982. Способ обработки комплексных лубяных волокон и устройство для его реализации. / Ларин И. Ю., Савинов Е. Р. Опубл. 10.11.2013.
14. Lilholt H., Lawther J.M. Natural organic fibres // Comprehensive composite materials. Elsevier Science. 2000. V. 1. P. 303-325.
15. Изгородин А.К., Захаров А.Г., Воронова М.И. и др. Исследование возможности использования льна-межеумка в качестве сырья для получения целлюлозы // Хим. волокна. 2004. № 5. С. 30-33.
16. Захаров А.Г. и др. Целлюлоза, выделенная из водных дисперсий “whiskers” методом сублимационной сушки: структура и свойства // Химия растительного сырья. 2010. №4. С. 31-36.
17. Voronova M.I., Zakharov A.G. et al. The effect of drying technoloque of nanocellulose dispersions on properties of dried materials // Materials Letters. 2012. V.68. P. 164-167.
18. Voronova M.I., Surov O.V., Zakharov A.G Nanocrystalline cellulose with various of sulfate groups // Carbohydrate Polymers. 2013. V. 98. P. 465–469.
19. Воронова М.И. и др. Свойства пленок нанокристаллической целлюлозы с различным содержанием сульфатных групп // Химия растительного сырья. 2013. №2. С. 49-57.
20. Voronova M.I. et al. Thermal stability of polyvinyl alcohol/nanocrystalline cellulose composites // Carbohydrate Polymers. 2015. V.130. P.440–447.