

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ЛЬНА В РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВАРИАНТАХ ВАРКИ РОВНИЦЫ

Ю.В. КОНОПЛЕВ, А.К. ИЗГОРОДИН, В.Н. ГАЛАШИНА

(Ивановская государственная текстильная академия, Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

Одним из направлений решения проблемы выпуска высококачественных льно-содержащих материалов является совершенствование технологии химического облагораживания ровницы. Варьированием состава активных сред, температурно-временных параметров отдельных стадий и их последовательности можно в значительной степени влиять на свойства волокон. Вместе с тем из-за отсутствия надежных критериев оценки их прядомости оптимизацию технологии варки ровницы часто проводят методом проб и ошибок на основании результатов, получаемых в прядении: по обрывности, по качеству пряжи и т.д.

Выявление показателей качества комплексных волокон, чувствительных к изменениям в технологии и надежно воспроизводимых, позволит более успешно осуществлять выбор технологических регламентов обработки ровницы различного смесового состава.

На данном этапе исследований нами предпринята попытка сопоставить эффективность технологий варки ровницы по различиям в степени делигнификации волокон и различиям в глубине проникнове-

ния реагентов к элементам тонкой структуры целлюлозы.

В качестве объектов исследования использовали льняную ровницу средней мягкости (№ 15). Условия обработки комплексов различной длины соответствовали технологическим вариантам окислительной, щелочно-окислительной и хлоритно-перекисной варок. Процесс окислительной варки (режимы 1 и 2) проводили в соответствии с общепринятой схемой: кислывание, нейтрализация, щелочно-пероксидная обработка, промывка [1]. Режим 2 предполагал частичную замену силикатного стабилизатора органическим [2].

При моделировании процессов варки ровницы в аппарате Scourotester обеспечивали строгое поддержание температурно-временных параметров отдельных стадий, неизменность жидкостного модуля (10) и титриметрический контроль состава активных сред. В двухфазных технологиях щелочно-пероксидной обработке предшествовали операции щелочно-восстановительной и хлоритной варок.

Температурно-временные условия отдельных стадий приведены в табл. 1.

Таблица 1

Операции	Длительность нагрева, мин	Температура обработки, °С	Длительность обработки, мин
Кислования	-	30	15
Нейтрализации или промывки	-	30	10
Щелочно-пероксидной обработки	50	98	60
Щелочно-восстановительной обработки	30	92	60
Хлоритной обработки	30	45	60

Содержание целлюлозы и лигнина определяли гидролитическим объемным [3] и сернокислотным гравиметрическим [4] методами соответственно.

Изменение степени кристалличности целлюлозы льна, размеров и ориентации ее упорядоченных областей после облагора-

живания волокон оценивали методом рентгеноструктурного анализа. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3, используя излучение  $\text{CuK}\alpha$ , выделенное сбалансированными Ni и Co фильтрами. Съемку осуществляли по схеме "на просвет".

Радиальное и азимутальное распределения интенсивности в рефлексах (002) и (021) анализировали на образцах из ориентированных волокон, которые разделяли на две группы. Первую группу составляли грубые комплексы (ГК), вторую – мелкие комплексы и элементарные волокна (МК).

По радиальному распределению интенсивности рефлексов рассчитывали размеры кристаллитов  $L$ , используя формулу Шеррера [5]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $\beta$  – исправленная ширина анализируемого рефлекса, рад;  $\theta$  – угловое положение рефлекса, град.

Исправленную ширину рефлексов находили по уравнению

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2},$$

где  $B$  – экспериментальная ширина анализируемых рефлексов, рад;  $b$  – ширина рефлекса эталонного образца, рад.

Величины  $B$  и  $b$  определяли на уровне половины высоты максимума рефлекса после вычета фона и аморфного гало. Для расчета  $b$  использовали рефлекс при  $2\theta = 20,5^\circ$  от поликристаллического образца D-глюкозы. Средний угол разориентации кристаллитов относительно оси волокна определяли, измеряя полуширину азимутального распределения интенсивности рефлекса (002) [5].

Осуществляя запись интенсивности рассеяния рентгеновских лучей вдоль азимута указанного рефлекса, использовали пучки ориентированных волокон толщиной 1,5 мм и шириной 6 мм, превышающей размеры первичного рентгеновского луча. Пучок волокон закрепляли в держателе, устанавливаемом на гониометрической приставке, позволяющей осуществлять регулируемый поворот в вертикальной плоскости.

Степень кристалличности  $P$  целлюлозы льна рассчитывали с использованием

уравнения, предложенного в [6] для растительных материалов, очищенных от экстрактивных веществ, являющихся композицией, состоящей в основном из частично кристаллической целлюлозы и аморфной лигноуглеводной матрицы

$$P = \varphi[1 + K(W_{ц}^{-1} - 1)],$$

где  $\varphi$  – определяемая рентгенографически доля рассеяния рентгеновских лучей от кристаллических областей целлюлозы;

$K = \frac{F_M}{F_{ц}}$  – коэффициент, равный отношению

рассеивающих способностей лигноуглеводной матрицы ( $F_M$ ) и целлюлозы ( $F_{ц}$ );

$W_{ц}$  – содержание целлюлозы в композиции (элементарных волокнах и комплексах). Значение коэффициента  $K = 0,3$  для смесей лигнина и гемицеллюлозы с целлюлозой различной степени кристалличности.

Величину  $\varphi$  находили по уравнению

$$\varphi = \frac{A_{кр}}{A_{обр}R} \cdot 100\%,$$

где  $A_{кр} = A_{обр} - A_{диф}$  – интегральная интенсивность рассеяния кристаллическими областями целлюлозы, имп;  $A_{обр}$  – интегральная интенсивность рассеяния образцом в интервале углов дифракции  $2\theta = 7,0...32,5^\circ$ , имп;  $A_{диф}$  – интегральное диффузное рассеяние, имп;  $R$  – коэффициент, учитывающий некогерентное (комптоновское) рассеяние рентгеновских лучей.

Определяя величину  $\varphi$ , придерживались методики, предложенной в [7] для измерения степени кристалличности целлюлозы хлопка, где расчетным путем установлено значение коэффициента  $R=0,88$ . Сферической симметрии рассеяния рентгеновских лучей достигали путем измельчения элементарных волокон (до 0,5 мм и менее) с последующим прессованием в таблетку под давлением 2 МПа, а также

вращением образца при записи дифрактограмм.

Волокна предварительно высушивали при 60°C и помещали в герметичную ячейку, которую закрепляли в гониометрической приставке ГП-13. Нормировку экспериментальной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей осуществляли по интегральной интенсивности рассеяния образцом.

Статистическая погрешность измерений не превышала 1,5%.

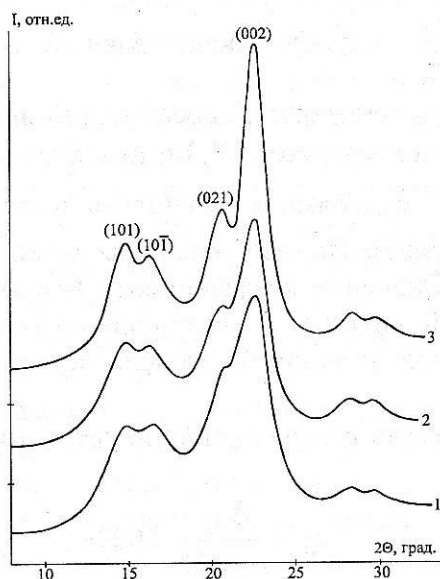


Рис. 1

На рис. 1 показаны нормированные кривые сферически симметричного рассеяния рентгеновских лучей волокнами льна в исходном состоянии и после хлоритно-перекисной варки (кривые 1 и 2), а

также отбеленных волокон хлопка (кривая 3). Присущие целлюлозе I рефлексы (101), (10 1), (021) и (002) с углами дифракции 14,7; 16,2; 20,5 и 22,6° обозначены на рис.1.

Следует отметить, что рефлексы на дифрактограммах целлюлозы льна более размыты по сравнению с дифрактограммами хлопка, что связывают с наличием в растительных материалах примесей, в частности, аморфных лигноуглеводных комплексов [8]. Удаление не целлюлозных компонентов в процессе варки ровницы уменьшает размытость рефлексов, но не приводит к существенному изменению дифрактограмм (кривые 1 и 2).

Важнейшей структурной характеристикой аморфно-кристаллических полимеров, существенно влияющей на его физические и механические свойства, является степень кристалличности. По сведениям из литературных источников степень кристалличности целлюлозы льна составляет 60...70% и зависит от метода ее определения.

В [8] определяли рентгеновскую степень кристалличности льняных волокон высокой степени очистки, содержащих лишь 10% примесей в виде лигнина, пентозанов, пектиновых и воскообразных веществ. Авторами высказано предположение, что низкая степень кристалличности (61,2%) льняных волокон по сравнению с волокнами хлопка (70,4%) обусловлена именно наличием примесей.

Таблица 2

Объекты исследования	Режим	Ф, %	W <sub>ц</sub> , %	W <sub>л</sub> , %	Р, %
Волокна льна					
Исходное состояние		57,3	72	3,2	64,0
Окислительная варка	режим 1	60,3	80	1,66	64,8
	режим 2	61,6	83	1,38	65,4
Щелочно-окислительная	режим 3	61,7	84	1,25	65,2
Хлоритно-перекисная	режим 4	62,1	88	1,03	64,6
Отбеленные волокна хлопка					70,1

В табл. 2 представлены полученные при обработке дифрактограмм значения степени кристалличности Р и доли рассеяния ф рентгеновских лучей от кристаллических частей целлюлозы, а также содер-

жание целлюлозы W<sub>ц</sub> и лигнина W<sub>л</sub> в волокнах льна. Из табл. 2 видно, что доля рассеяния ф рентгеновских лучей от кристаллических частей целлюлозы возрастает после химической обработки; причем в



меньшей степени по режиму 1 и в наибольшей – по режиму 4, то есть по мере уменьшения содержания примесей.

Поскольку полной очистки целлюлозы льна от примесей не происходит, величина  $\phi$  не достигает значения, характерного для целлюлозы хлопка (70,1%). Так как отбеленные волокна хлопка представляют собой практически чистую целлюлозу, вели-

чина  $\phi$  для них является степенью кристалличности  $P$  целлюлозы хлопка. Различия в степени кристалличности  $P$  целлюлозы льна после всех исследованных режимов варки находятся в пределах ошибки измерений.

Результаты измерения величины кристаллитов и степени их разориентации относительно оси волокна сведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Объекты исследования	Режим	Размеры кристаллитов, нм				Средний угол разориентации, град	
		L <sub>002</sub>		L <sub>021</sub>		ГК	МК
		ГК	МК	ГК	МК		
Комплексные льноволокна До химической обработки После варки: окислительной щелочно-окислительной хлоритно-перекисной		4,42	4,46	4,47	4,49	7,4	7,6
	режим 1	4,70	4,72	4,62	4,83	7,4	7,6
	режим 2	4,75	4,75	4,71	4,83	7,5	7,7
	режим 3	4,76	4,96	4,76	5,01	7,9	8,2
	режим 4	4,75	4,88	4,78	5,01	7,9	8,3

Из результатов табл. 3 видно, что химическая обработка приводит к росту кристаллитов и степени разориентации их относительно оси волокна. В наибольшей мере эти процессы заметны на мелких комплексах и элементарных волокнах льна. Как размеры кристаллитов, так и угол их разориентировки возрастают на 5...10%. Меньшая глубина структурных изменений в грубых комплексах может быть обусловлена их морфологическими особенностями, меньшей подвижностью структурных элементов, то есть кинетическими факторами взаимодействия целлюлозы с реагентами.

При сравнении различных режимов обработки результаты табл. 3 свидетельствуют, что размеры кристаллитов и средний угол их разориентировки максимальны после обработки льняной ровницы по двухфазным режимам, при которых длительность пребывания льноволокна в условиях повышенной температуры и пластифицирующей среды возрастает.

Аналогичные изменения в структуре кристаллических зон наблюдаются при делигнификации древесины [9], а также при запаривании волокон хлопка [10].

## ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при химическом облагораживании льняной ровницы происходят структурные изменения в целлюлозе льна, затрагивающие ее кристаллическую часть, которые выражаются в росте кристаллитов и их разориентации относительно оси волокна на 5...10%. Изменения степени кристалличности в разных вариантах варки ровницы находятся в пределах ошибки измерений.

2. При переходе от одностадийной к двухстадийной технологии варки, а также при замене силикатного стабилизатора органическим в окислительной варке увеличивается степень делигнификации льняной ровницы и изменение параметров кристаллитов целлюлозы льна.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лабораторный практикум по химической технологии текстильных материалов: Учебн. пособие для вузов / Под ред. Г.Е.Кричевского. – М., 1994.

2. Галашина В.Н. и др. Поиск путей совершенствования технологии окислительной варки льняной ровницы // Тез. докл. Междунар. научно-техн. конф.: Текстильная химия - 2000. – Иваново, 2000.

3. Садов Ф.И. и др. Лабораторный практикум по ХТВМ. – М.: Гизлегпром, 1963.

4. Справочник по химической технологии обработки льняных тканей. – М.: Легкая индустрия, 1973. С.23...25.

5. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. – Л.: Химия, 1972.

6. Иоелович М.Я., Тупурейне А.Д., Веверис Г.П. // Химия древесины. – 1989, №5. С.3...9.

7. Завадский А.Е., Мельников Б.Н. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1986, т.29, №8. С.76...80.

8. Завадский А.Е. и др. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1986, №2. С.81...84.

9. Иоелович М.Я. и др. // Химия древесины. – 1989, №5. С.10...13.

10. Коноплев Ю.В., Семикин А.П., Изгородин А.К. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1998, №1. С.13...16.

Рекомендована кафедрой физики. Поступила 19.12.02.