

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН И ОТХОДОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

INVESTIGATION OF LIGNOCELLULOSE FIBERS AND THEIR WASTE PROCESSING

*И.В. СУСОЕВА, Т.Н. ВАХНИНА, А.А. ТИТУНИН
I.V. SUSOEVA, T.N. VAKHNINA, A.A. TITUNIN*

(Костромской государственный университет)
(Kostroma State University)
E-mail: info@kstu.ed.ru

В статье рассмотрены виды лигноцеллюлозных безвозвратных отходов, которые можно использовать для производства композиционных материалов, изучены химические свойства лигноцеллюлозных волокон и их отходов.

The article describes the types of irrevocable lignocellulosic waste that can be used for the production of composite materials, studied the chemical properties of lignocellulosic fibers and their wastes.

Ключевые слова: отходы, хлопок, лен, лигнин, целлюлоза, плиты, переработка, физико-механические показатели.

Keywords: waste, cotton, linen, lignin, cellulose, plate processing, physical and mechanical properties.

В последние десятилетия активизировались исследования в области изучения физико-химических показателей лигноцеллюлозных материалов [20...22] и переработки отходов производств текстильных волокон [1], [18].

Актуальность проблемы переработки текстильных отходов обусловлена тем, что неиспользуемые отходы производства – это миллиарды тонн выведенных из хозяйственного оборота безвозвратно теряемых материальных ресурсов [17], [19]. Нельзя забывать и об экологическом факторе. Использование текстильных отходов значительно снизит негативное воздействие на окружающую среду, связанное с утилизацией отходов производства волокнистых материалов путем сжигания или вывоза на свалки.

В связи с такой ситуацией особую актуальность приобретают научные исследования, направленные на разработку и внедрение технологий, связанных с процессами переработки волокнистых отходов

текстильного производства. Возможности производства из лигноцеллюлозных волокон однолетних культур широкого спектра материалов, в том числе композиционных, обусловлены содержанием в них природных биополимеров [13].

В лаборатории кафедры лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств (ЛДП) разрабатываются композиционные плитные материалы на основе лигноцеллюлозных наполнителей. Безвозвратные отходы производства хлопковых и льняных волокон были использованы в качестве наполнителя композиционных плитных материалов на основе матрицы из синтетических и неорганических связующих [8], [18].

Различия физико-механических показателей образцов композитов, в числе прочих факторов, обусловлены структурой наполнителей. По соотношению геометрических размеров волокна льна и хлопка оказываются весьма сходными [14]. И, тем не менее, льняное волокно гораздо прочнее

хлопкового, что объясняется большей толщиной стенки льняного волокна, а также разным химическим составом и микроструктурой этих биополимеров.

Элементарные волокна льна, так же как и хлопка, имеют слоистое строение. Но пучки фибрилл первичной и вторичной стенок расположены спирально под меньшим углом (8...12°), чем в хлопковом волокне (20...40°) [2]. Намного большая ориентация структурных элементов относительно оси в льняном волокне, по сравнению с хлопковым, также обуславливает более высокую прочность льна и меньшую способность удлиняться при растяжении. Льняное волокно гораздо менее податливо к химическим воздействиям. Причина в том, что элементарное волокно льна представляет собой закрытую с обоих концов клетку, без свободного доступа во внутреннюю полость – канал.

Изучение химического состава, физико-химических свойств различных видов волокнистых отходов текстильной промышленности необходимо для разработки способов их дальнейшего применения. Важное значение для процессов производства композитов из невозвратных лигноцеллюлозных отходов имеет содержание целлюлозы.

Высокая доля целлюлозы, содержащей большое количество метилольных –СН₂ОН и гидроксильных –ОН групп, позволяет использовать хлопковые волокна и отходы их производства в качестве наполнителя композиционных материалов. Эти группы могут взаимодействовать с образованием химических и водородных связей с метилольными группами карбамидоформальдегидных смол, а также с фенольными гидроксильными группами фенолоформальдегидных смол и с гидроксильными группами поликремниевых кислот, образующихся при гидролизе силикатов натрия и калия в составе жидкого стекла [8].

Данные химического состава волокон хлопка и льна по результатам различных исследований имеют значительный разброс, обусловленный влиянием большого количества факторов, в числе которых природные условия произрастания, особенности методик определения показателей [9...11]. В табл. 1 представлены результаты определения состава лигноцеллюлозных волокон, %, полученные с использованием методик, гармонизированных с европейскими нормами [10].

Т а б л и ц а 1

Растительный материал	Целлюлоза	Пентозаны	Пектиновые вещества	Белковые вещества	Жиры и воски	Лигнин	Зольность/минеральные примеси
Хлопковое волокно	90...96,6	1,5...2	2	1,5...2	0,5...1,2	1,2...3	/1,0
Льняное волокно	80	6...8	3,3	3,75	2,5...3	2	6,95/1,0

Наибольшее влияние на физико-химические свойства волокон однолетних растений и отходов их переработки оказывают содержание целлюлозы и ее изменение в процессе биосинтеза в природе. В волокнах семян хлопчатника целлюлоза содержится в наиболее чистом виде. В процессе роста хлопкового волокна содержание в волокне целлюлозы непрерывно повышается, а содержание других компонентов – жиров, восков, золы и водорастворимых веществ – понижается. В начальной стадии роста хлопковое волокно содержит значительное

количество пектиновых веществ, постепенно уменьшающееся в дальнейший период. Хлопковое волокно имеет высокую степень кристалличности – 66...68%, причем кристаллические области макромолекул перемежаются с аморфными [1].

Специфическая особенность льняных волокнистых материалов связана с низким содержанием в исходном сырье основного волокнообразующего полимера – целлюлозы. По данным различных исследований ее содержание находится в диапазоне 64...86% [10], [11].

В работе были определены зольность и влажность пылевидных отходов переработки лигноцеллюлозных волокон, использовались стандартные методики [3...7], [16]. Существуют различные методики определения зольности, их применение зависит от того, насколько трудно озоляется материал. Содержание золы определялось путем сжигания и прокаливания исследуемого объекта мокрым методом с увлажнением этиловым спиртом непосредственно перед озолением. Испытываемая навеска сжигалась в присутствии кислорода воздуха при температуре $(900 \pm 10)^\circ\text{C}$ до полного сгорания органического вещества с последующим взвешиванием полученного остатка.

При определении влажности использовали стандартный весовой метод [3], [6].

Содержание золы X , %, на сухое вещество вычисляли по формуле:

$$X = m_1 \frac{100}{m_0} \frac{100}{100 - H}, \quad (1)$$

где m_0 – масса навески, г; m_1 – масса остатка, г; H – влажность пробы, % (по массе).

В работе определено содержание диоксида кремния в лигноцеллюлозных материалах [15]. В хлопке и льне кремний находится в виде водорастворимых соединений типа ортокремниевой кислоты [12]. Результаты определения физико-химических свойств лигноцеллюлозных материалов представлены в табл. 2 (содержание в составе лигноцеллюлозных материалов, %).

Т а б л и ц а 2

Растительный материал	Целлюлоза	Лигнин	Зольность	Влажность	Диоксид кремния
Волокно хлопковое/льняное	$\frac{94,6}{84,79}$	$\frac{0,1}{2,578}$	$\frac{1,4}{0,5}$	$\frac{3,2}{5,06}$	$\frac{0,969}{0,561}$
Вид пылевидных отходов хлопок / лен	$\frac{43,96}{53,97}$	$\frac{22,69}{24,93}$	$\frac{17,02}{5,01}$	$\frac{5,54}{7,03}$	$\frac{4,02}{0,81}$

Характерной особенностью пылевидных отходов производства хлопковых и льняных волокон является значительная доля минеральных веществ, в то время как в самом хлопковом и льняном волокне их содержание сопоставимо со значениями, характерными для древесины [20]. Количество золы (зольность) характеризует содержание минеральных веществ в лигноцеллюлозном материале, но точно не равно ему, так как при сжигании и прокаливании компоненты минеральных веществ частично превращаются в соли металлов – растворимых (в основном карбонаты калия и натрия) и нерастворимых (соли кальция). Следует также отметить, что повышенная зольность невозвратных пылевидных отходов связана также с их засоренностью. Это значительно затрудняет использование данных отходов в производстве композиционных плитных материалов.

Химический состав лигноцеллюлозных материалов оказывает существенное влияние на процессы структурообразования

композиционного материала. При производстве композитов из невозвратных текстильных отходов происходят процессы термогидролитической деструкции полисахаридов, причем на эти процессы влияет надмолекулярная структура волокна. При температуре $100...160^\circ\text{C}$ деструктируют легкогидролизуемые аморфные полисахариды, образуя смесь неизменной целлюлозы с продуктами различной степени гидролиза. Кроме того, гидролитической деструкции подвергаются связи лигнина с гемицеллюлозами лигноцеллюлозного комплекса волокон, что в совокупности со снижением средней степени полимеризации холоцеллюлозного комплекса увеличивает подвижность макромолекул и создает дополнительные связи между элементами композита.

В Ы В О Д Ы

Таким образом, отходы переработки лигноцеллюлозных волокон могут быть

утилизированы путем производства композиционных материалов на основе органических и неорганических связующих, при этом следует учитывать влияние физико-химических показателей данного сырья на процессы структурообразования материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азаров В.И., Буров А.В., Оболенская А.В. Химия древесины и синтетических полимеров. – СПб.: Изд-во "Лань", 2010.
2. Баданова К., Баданов К.И. Исследование свойств целлюлозного волокна и возможности его модификации на наноуровне [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rusnauka.com>
3. Гладий Ю.П. Строение макромолекулы целлюлозы. Квантово-химический расчет // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, № 5. С. 25...28.
4. ГОСТ 25133–82. Волокна лубяные. Метод определения влажности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://base.garant.ru>
5. ГОСТ Р 51411–99. Зерно и продукты его переработки. Определение зольности (общей золы) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://base.garant.ru>
6. ГОСТ Р 53224–2008. Волокно хлопковое. Технические условия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://base.garant.ru>
7. ГОСТ Р 53233–2008. Волокно хлопковое. Методы определения влажности [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://base.garant.ru>
8. Ибрагимов А.М., Вахнина Т.Н., Сусоева И.В. Опыт использования пылевидных лигноцеллюлозных отходов текстильных предприятий в качестве наполнителя для строительных композиционных материалов // Сб. науч. тр. РААСН: Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли Российской Федерации в 2015 г. – М.: Изд-во АСВ, 2016. С. 483...488.
9. Иоелович М.Я. и др. // Химия древесины. – 1989, №5. С.10...13.
10. Каримкулов К.М., Аскарлов М.А. Исследование целлюлозы хлопкового линта с применением таможенной химической экспертизы // Пластические массы. – 2013, №3. С.35...37.
11. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Кудряшова Т.А., Кудряшов А.Ю. 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.
12. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. – 2001. Т. 41. С. 301...332.

13. Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физико-химия полимеров. – Казань: Изд-во "Фэн", 2003.

14. Кукин Г.Н., Соловьев А.Н. Текстильное материаловедение. Исходные текстильные материалы. – М.: Изд-во Легкая промышленность и бытовое обслуживание, 1985.

15. Методические указания на определение свободной двуокиси кремния в некоторых видах пыли [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://base.garant.ru>

16. Румянцев С.Н., Сусоева И.В., Свиридов А.В., Вахнина Т.Н. Исследование свойств отходов переработки хлопкового волокна // Сб. ст. 67-й Междунар. научно-практ. конф.: Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе. – В 3-х т. Т. 2. Архитектура и строительство. Механизация сельского хозяйства. Электрификация и автоматизация сельского хозяйства. Общественные науки / Под ред. В.М. Попова, С.А. Полозова, А.В. Рожнова, Ю.И. Сидоренко. – Караваево: Костромская ГСХА, 2016. С. 94...99.

17. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр "Академия", 2005.

18. Сусоева И.В. Новый способ измерения интенсивности пылесажения на текстильном предприятии // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2014, №5. С. 134...137.

19. Титунин А.А., Ибрагимов А.М., Угрюмов С.А., Зайцева К.В., Вахнина Т.Н. Развитие межотраслевых связей при использовании природных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2015, № 5. С. 227...233.

20. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. – М.: МГУЛ, 2001.

21. Hsieh Y-L; Hu X-P and Wang A. (Abstract). (2000). Single fiber strength variations of developing cotton fibers - strength and structure of G.Hirsutum and G.Barbedness. – Textile Res J, 70, 682...690.

22. Ibrokchim Y. Abdurakhmonov, Zabardast T. Buriev. Phytochrome RNAi enhances major fibre quality and agronomic traits of the cotton // Gossypium hirsutum LNature Communications. – 2014, №5. P.1...10.

REFERENCES

1. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaja A.V. Himija drevesiny i sinteticheskikh polimerov. – SPb.: Izd-vo "Lan", 2010.
2. Badanova K., Badanov K.I. Issledovanie svojstv celljuloznogo volokna i vozmozhnosti ego modifikacii na nanourovne [Elektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://rusnauka.com>
3. Gladij Ju.P. Stroenie makromolekuly cel-ljulozy. Kvantovo-himicheskij raschet // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, № 5. S.25...28.

4. GOST 25133–82. Volokna ljubjanye. Metod opredelenija vlazhnosti [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://base.garant.ru>
5. GOST R 51411–99. Zerno i produkty ego pererabotki. Opredelenie zol'nosti (obshhej zoly) [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://base.garant.ru>
6. GOST R 53224–2008. Volokno hlopkovoe. Tehnicheskie uslovija [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://base.garant.ru>
7. GOST R 53233–2008. Volokno hlopkovoe. Metody opredelenija vlazhnosti [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://base.garant.ru>
8. Ibragimov A.M., Vahnina T.N., Susoeva I.V. Opyt ispol'zovaniya pylevidnyh lignocelljuloznyh othodov tekstil'nyh predpriyatij v kachestve napolnitelja dlja stroitel'nyh kompozicionnyh materialov // Sb. nauch. tr. RAASN: Fundamental'nye, poiskovyje i prikladnye issledovaniya RAASN po nauchnomu obespecheniju razvitiya arhitektury, gradostroitel'stva i stroitel'noj otrasli Rossijskoj Federacii v 2015 g. – M.: Izd-vo ASV, 2016. S. 483...488.
9. Ioelovich M.Ja. i dr. // Himija drevesiny. – 1989, №5. S.10...13.
10. Karimkulov K.M., Askarov M.A. Issledovanie celljulozy hlopkovogo linta s primeneniem tamozhennoj himicheskoj jekspertizy // Plasticheskie massy. – 2013, №3. S.35...37.
11. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Kudrjashova T.A., Kudrjashov A.Ju. Svoystva l'njanogo volokna selekcionnogo sorta l'na-dolgunca "A-93" s opytnyh uchastkov v Tverskoj i Kostromskoj oblastjah // Himija rastitel'nogo syr'ja. – 2008, № 3. S. 51...54.
12. Kolesnikov M.P. Formy kremnija v rastenijah // Uspehi biologicheskoj himii. – 2001. T. 41. S.301...332.
13. Kochnev A.M., Zaikin A.E., Galibeev S.S., Arhireev V.P. Fiziko-himija polimerov. – Kazan': Izd-vo "Fjen", 2003.
14. Kukin G. N., Solov'ev A.N. Tekstil'noe materialovedenie. Ishodnye tekstil'nye materialy. – M.: Izd-vo Legkaja promyshlennost' i bytovoe obsluzhivanie, 1985.
15. Metodicheskie ukazaniya na opredelenie svobodnoj dvoukisi kremnija v nekotoryh vidah pyli [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa: <http://base.garant.ru>
16. Rumjancev S.N., Susoeva I.V., Sviridov A.V., Vahnina T.N. Issledovanie svoystv othodov pererabotki hlopkovogo volokna // Sb. st. 67-j Mezhdunar. nauchno-prakt. konf.: Aktual'nye problemy nauki v agropromyshlennom komplekse. – V 3-h t. T. 2. Arhitektura i stroitel'stvo. Mehanizacija sel'skogo hozjajstva. Jelektrifikacija i avtomatizacija sel'skogo hozjajstva. Obshhestvennye nauki / Pod red. V.M. Popova, S.A. Polozova, A.V. Rozhnova, Ju.I. Sidorenko. – Karavaevo: Kostromskaja GSHA, 2016. S. 94...99.
17. Semchikov Ju.D. Vysokomolekuljarnye soedinenija. – 2-e izd., ster. – M.: Izdatel'skij centr "Akademija", 2005.
18. Susoeva I.V. Novyj sposob izmerenija intensivnosti pyleosazhdenija na tekstil'nom predpriyatii // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2014, №5. S. 134...137.
19. Titunin A.A., Ibragimov A.M., Ugrjumov S.A., Zajceva K.V., Vahnina T.N. Razvitie mezhotraslevykh svyazej pri ispol'zovanii prirodnyh materialov // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2015, № 5. S. 227...233.
20. Ugolev B.N. Drevesinovedenie s osnovami lesnogo tovarovedenija. – M.: MGUL, 2001.
21. Hsieh Y-L; Hu X-P and Wang A. (Abstract). (2000). Single fiber strengthvariations of developing cotton fibers - strength and structure of G.Hirsutum and G.Barbedness. – Textile Res J, 70, 682...690.
22. Ibrokchim Y. Abdurakhmonov, Zabardast T. Buriev Phytochrome RNAi enhances major fibre quality and agronomic traits of the cotton // Gossypium hirsutum L Nature Communications. – 2014, №5. P.1...10.

Рекомендована кафедрой техносферной безопасности. Поступила 22.04.16.