

В. В. Титок, гл. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси; В. Н. Леонтьев, доцент;
С. И. Юренкова, вед. науч. сотрудник ИГиЦ НАН Беларуси; В. Г. Лугин, зав. НИЛ ФХМИ;
Л. В. Хотылева, зав. лабораторией ИГиЦ НАН Беларуси

НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ОПРЕДЕЛЕНИИ КАЧЕСТВА ЛЬНОВОЛОКНА

The article shows that application of a combined tool method, including thermogravimetric, IR spectroscopy and electron microscopy analysis, allows identification of physicochemical properties and the relationship between components forming bast fiber in fiber flax.

Льняное волокно – одно из наиболее длинных растительных волокон, что имеет большое значение при использовании его в текстильной промышленности. По существу, стебель льна-долгунца представлен пучком удлинённых клеток, функцию скелета в которых играют относительно жесткие микрофибриллы целлюлозы, которые погружены в гелеобразный матрикс, включающий нецеллюлозные полисахариды и гликопротеины. Находясь на периферии стебля, волокна образуют плотное кольцо, состоящее из 20–40 пучков. Волокнистые пучки связываются друг с другом элементарными волокнами, переходящими из одного пучка в другой, в результате чего получается прочное соединение всей волокнистой системы стебля льна.

Анализ существующих в настоящее время методических приемов для определения качества льнопродукции свидетельствует, что одной из актуальнейших проблем идентификации качества выступает невозможность его объективной оценки. Наиболее распространенный метод анализа качества льнопродукции – органолептическая оценка, являющаяся субъективной. Лабораторные методы определения качественных характеристик льноволокна очень трудоемки, требуют больших затрат ручного труда и во многом зависят от квалификации персонала. Следует отметить, что лабораторное оборудование не совершенствовалось уже несколько десятилетий и морально устарело. Поэтому при определении качества льнопродукции все еще используется визуальная оценка льносырья путем сравнения со стандартными образцами [1]. В связи с этим существует острая необходимость в разработке новых современных методов, позволяющих проводить количественный и качественный анализ селекционных и промышленных образцов лубяного волокна для идентификации и выявления структурно-функциональных характеристик высокого качества льноволокна. Для этих целей, с нашей точки зрения, перспективно применять современные высокoeffективные физико-химические методы – сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным химическим анализом, инфракрасной спектроскопии и термогравиметрического анализа, использование которых дает возможность выявлять особенности состава и структурную организацию лубяного во-

локна, связанных с показателями его качества [2–4].

Цель данного исследования состояла в разработке быстрой и воспроизводимой технологической методики скрининга лубяного волокна, основанной на определении кинетических параметров термической деструкции полисахаридных компонентов клеточных стенок, электронно-микроскопической оценки структурных параметров льняного волокна и анализе ИК-спектров биологических полимеров, входящих в состав льноволокна.

Материалом для исследований служили образцы волокна из коллекции 50 сортов льна-долгунца (*Linum usitatissimum* L. ssp. *usitatissimum* convar. *elongatum*) различного эколого-географического и генетического происхождения.

Методы термического анализа благодаря высокой чувствительности и объективности позволяют получать ценную информацию о строении, составе и свойствах высокомолекулярных соединений различной природы [5]. Динамическая термогравиметрия – метод термического анализа, регистрирующий изменение массы образца в зависимости от температуры, когда температура среды, окружающей образец, изменяется по заданному закону. Необходимость применения динамической термогравиметрии при изучении полисахаридов заключается в том, что благодаря этому методу появилась возможность с высокой точностью идентифицировать основные полимерные компоненты стебля растений: целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы, пектиновые вещества, воду и зольные элементы. Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, и о составе зольного остатка. Термогравиметрический анализ микрообразцов льняного волокна проводили на термоанализаторе TA-4000 (модуль TG-50) (*Mettler Toledo STAR^e System*, Швейцария) [4]. Результаты термогравиметрического анализа показали, что исследуемые образцы волокна, полученные при помощи «традиционной» тепловой мочки, характеризуются различными соотношениями цел-

люлозы, лигнина, гемицеллюлозы и пектиновых веществ. По величинам энергии активации реакции термодеструкции целлюлозы (E_a) также были выявлены межсортовые различия. Сравнительный анализ относительного содержания целлюлозы позволил выделить сорта (Белочка, Вита, Khilda, Gera, Vera, Fibra, A-29), превосходящие по этому показателю остальные исследуемые образцы и обладающие максимальной величиной энергии активации (124–129 кДж/моль). Регрессионный анализ полученных результатов выявил достоверную прямую зависимость между содержанием целлюлозы в образцах волокна и величиной энергии активации.

Приведенные ДТГ-кривые (рис. 1), а также компонентный состав и энергия активации (таблица) показали, что продуктивный сорт Вита, обладающий высокими показателя качества волокна, в отличие от стародавнего сорта Светоч характеризовался высокими содержанием целлюлозы и величиной энергии активации.

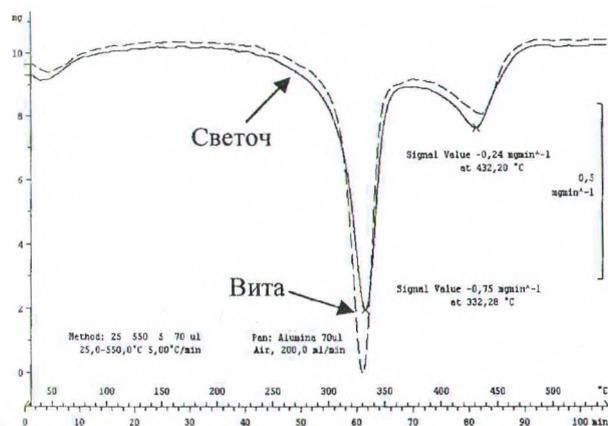


Рис. 1. Кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) льноволокна сортов Вита и Светоч

Сравнительный анализ полученных результатов показал, что независимо от способа обработки льносоломки – в лабораторной мочильной установке, ферментным препаратом (пектолитические ферменты из бактерий рода *Ervinia*), хелатирующим агентом (ЭДТА в 0.05 М Трис-буфере) при автоклавировании – исследуемые сорта льна-долгунца по относительно содержанию целлюлозы и лигнина различались незначительно.

Однако по величинам энергии активации реакции термодеструкции целлюлозы были обнаружены достоверные различия: значение показателя E_a волокна после обработки в лабораторной мочильной установке (114 кДж/моль) были выше, чем у образцов, полученных при воздействии хелатирующим агентом (108 кДж/моль) и ферментным препаратом (95 кДж/моль) (рис. 2, таблица).

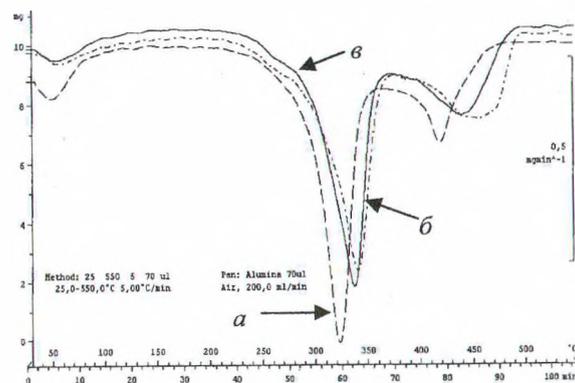


Рис. 2. Кривые ДТГ льноволокна сорта Viking после обработки: в лабораторной мочильной установке (а); ферментным препаратом (б); с хелатирующим агентом при автоклавировании (в)

Таблица
Компонентный состав льноволокна и энергия активации термодеструкции целлюлозы

Сорт	Содержание компонента, %				E_a , кДж/моль
	Вода	Целлюлоза	Лигнин	Зола	
Вита	9,1	66,3	13,6	0,9	123
Светоч	10,5	63,8	15,1	0,9	119
Viking ^а	12,7	65,4	15,5	1,1	114
Viking ^б	8,7	59,0	10,9	2,0	95
Viking ^в	9,4	61,5	13,3	0,8	108

Так как величина E_a рассчитывается по разности энергий переходного и исходного состояний реакции горения, то ее значения, приведенные в таблице, могут свидетельствовать о большей структурной гомогенности целлюлозы волокна после тепловой обработки в лабораторной мочильной установке.

Сканирующая электронная микроскопия является чувствительным инструментом для изучения *in situ* технических волокон ($\phi 50$ – $100 \mu\text{m}$) и микрофибрилл различного происхождения ($\phi 10$ – $20 \mu\text{m}$) [2]. Элементарные волокна, полученные из стеблей льна-долгунца, представляют собой сильно удлиненные веретеновидные клетки с заостренными концами и утолщенными оболочками ($0,1$ – $10 \mu\text{m}$), в центре которых находится полость, от диаметра и конфигурации которой в значительной степени зависит качество льноволокна. Исследования морфологических особенностей микрофибрилл льноволокна и структурных компонентов стебля осуществляли с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX

JED-2201 JEOL (Япония), позволяющей производить одновременный автоматический, качественный и количественный химический анализ участков изображения исследуемого объекта (рис. 3). Изображения получали в низковакуумном режиме работы электронного микроскопа с использованием детектора обратноотраженных электронов, что позволяло изучать структуру образцов без нанесения проводящих покрытий.

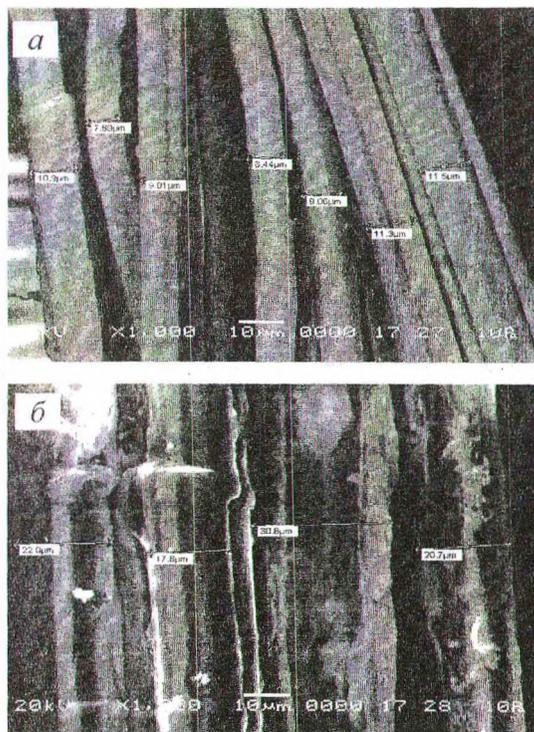


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки индивидуальных волокон сортов Вита (а) и Светоч (б)

Сравнительный электронно-микроскопический анализ структурных параметров льняного волокна у сортов льна-долгунца различного происхождения выявил широкую генотипическую гетерогенность по морфологии, геометрическим характеристикам и степени инкрустации микрофибрилл. На рис. 3 представлены элементарные лубяные волокна и их реальные морфометрические параметры у сортов с различным качеством льноволокна. На микрофотографиях можно обнаружить инкрустацию микрофибрилл, обусловленную присутствием нецеллюлозных полисахаридов и пектина [2].

Инфракрасная спектроскопия (ИК) является надежным методом оценки степени чистоты льноволокна при различной обработке стебля растений льна-долгунца. По существующим в настоящее время представлениям жесткость льняному волокну придает лигнин, содержащийся внутри клеточных стенок и в срединных пластинках. Склеенность же во-

локон определяется наличием на поверхности лубяных клеток нецеллюлозных полисахаридов и низкомолекулярных фракций целлюлозы, которые можно объединить под общим названием легкогидролизуемые полисахариды.

ИК спектроскопические исследования проводили на инфракрасном Фурье спектрометре NEXUS™ E. S. P. (Thermo Nicolet), оснащенном алмазной кюветой и приставкой МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) для анализа твердых и жидких проб.

На рис. 4 представлены ИК-спектры целлюлозы хлопковой ваты и волокна льна-долгунца, полученного из стеблей сортов Вита и Светоч.

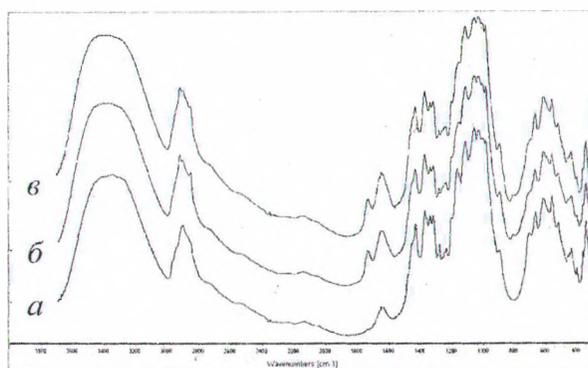


Рис. 4. ИК-спектры хлопка-сырца (а) и льноволокна сортов Вита (б), Светоч (в)

Сравнительный анализ данных показал значительные различия между исследуемыми образцами. На спектрах очищенной хлопковой целлюлозы обнаруживается широкая полоса в области $3000-3700\text{ см}^{-1}$ для свободных ОН-групп полимера и связанных внутри- и межмолекулярными водородными связями, а также полоса 2900 см^{-1} , которая относится к CH_2 - и CH -группам полимеров. Следует отметить, что у чистой целлюлозы полоса при 2900 см^{-1} симметричная. Особенностью ИК-спектров волокна льна-долгунца является, во-первых, выраженность валентных колебаний CH_2 - и CH -групп при 2855 , 2900 и 2920 см^{-1} , а во-вторых, валентных колебаний при 1740 см^{-1} для COOH -групп полигалактуроновой кислоты, образующихся при гидролизе полисахаридов.

Результаты ИК-спектроскопического анализа лубяных волокон, полученных после обработки стеблей растений льна-долгунца (сорт Viking) в лабораторной мочильной установке и с помощью хелатирующего агента при автоклавировании, представлены на рис. 5.

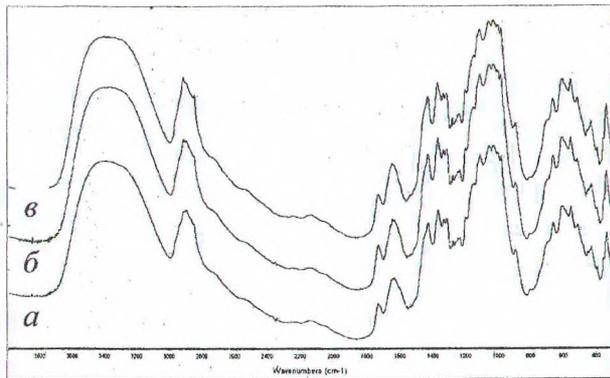


Рис. 5. ИК-спектры льноволокна сорта Viking после обработки: с хелатирующим агентом при автоклавировании (а), ферментным препаратом (б) и в лабораторной мочильной установке (в)

Показано, что в ИК-спектрах волокна льна-долгунца в диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ наблюдается широкая полоса, которая, как показали предыдущие исследования (рис. 4), относится к свободным ОН-группам полимера и связанным внутри- и межмолекулярными водородными связями.

Следующая интенсивная полоса выявляется в области $2850\text{--}2920\text{ см}^{-1}$. На ИК-спектрах волокна, полученного в лабораторной мочильной установке, помимо полосы в диапазоне 2900 см^{-1} отчетливо обнаруживается узкая полоса 2850 см^{-1} . Она относится к валентным антисимметричным и симметричным колебаниям CH_2 -групп легкогидролизуемых полисахаридов, которые включают нецеллюлозные полисахариды и низкомолекулярные фракции целлюлозы. Кроме того, в интенсивность этой полосы вносят свой вклад гемицеллюлозы. В области 2920 см^{-1} наблюдается слабая полоса (плечо), которая по результатам исследований, характерна для пектинов. Отличительными особенностями ИК-спектров волокна льна, полученного с помощью хелатирующего агента, являются: 1) четко выраженная почти симметричная полоса при 2900 см^{-1} , относящаяся к валентными колебаниями CH_2 - и CH -групп целлюлозы; 2) практически не обнаруживаемые полосы 2850 и 2920 см^{-1} .

Изучение ИК-спектров исследуемых сортов льна-долгунца позволило также выявить достаточно узкую полосу при 1740 см^{-1} , относящуюся к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ карбоксильных групп, образующихся при гидролизе полисахаридов, и более широкую — в области $1600\text{--}1660\text{ см}^{-1}$. Эта широкая полоса с максимумом около 1640 см^{-1} , принадлежащая деформационным колебаниям

ОН-групп, представляет собой суперпозицию по меньшей мере трех полос: 1600 , 1660 и 1640 см^{-1} . Полоса 1600 см^{-1} принадлежит к лигнину и относится к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ -групп.

Таким образом, инструментальный метод термогравиметрического анализа показал, что величина энергии активации отражает содержание целлюлозы в стенках волокна, а также позволил установить ее структуру и наличие примесей других полисахаридов и минеральных компонентов в исследуемых образцах. Взаимосвязь между структурно-функциональными параметрами элементарных волокон, обнаруженная методом сканирующей электронной микроскопии, и качеством льноволокна может быть использована в качестве технологического критерия оценки селекционного материала при создании конкурентноспособных сортов льна. С помощью ИК-спектроскопии выявлены полосы валентных колебаний, характерные для льняного волокна, и показана надежность этого метода при оценке степени чистоты льноволокна. Исходя из вышеизложенного можно заключить, что сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия и динамическая термогравиметрия являются надежными и точными методами оценки качества волокна и могут быть положены в основу создания единых госстандартов для определения качества льнопродукции.

Литература

1. Лен Беларуси: Монография / Под ред. И. А. Голуба. — Минск: Орех, 2003. — 245 с.
2. Жарский И. М., Титок В. В., Кубрак С. В., Юренкова С. И., Лугин В. Г., Хотылева Л. В. Анализ продуктивности и качества льна-долгунца с применением электронной микроскопии // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. — 2004. — Вып. XII. — С. 155–162.
3. Титок В. В., Кубрак С. В., Лугин В. Г., Юренкова С. И., Хотылева Л. В. Идентификация морфогенетических маркеров продуктивности у льна-долгунца // Весці НАН Беларусі. Сер. біял. навук. — 2004. — № 4. — С. 74–81.
4. Titok V., Leontiev V., Shostak L., Khotyleva L. Thermogravimetric analysis of the flax bast fibre bundle // J. Nat. Fibers. — 2006. — Vol. 3. — N 1. — P. 35–41.
5. Van De Velde K., Kiekens P. J. Thermal degradation of flax: the determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis // Appl. Polym. Sci. — 2002. — Vol. 83. — № 12. — P. 2634–2643.