

4 Alberts D.S., Hakim I., Hara Y., Chow H.-H.S., Dorr R., Shahi F., Crowell J.A.Y., Chung S., Cui Yan. Phase I pharmacokinetic study of tea polyphenols following single-dose administration of epigallocatechin gallate and Polyphenon E // *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*. 2001. V.10, N 1. P. 53-58.

5 Сенчук В.В. Биохимические механизмы окисления фенольных соединений тиреоид-пероксидазой // *Достижения современной биологии и биологическое образование. Труды 2 межд.науч.конф. Минск, 2003. С. 281.*

6 O'Brien P. Peroxidases // *Chem. Biol. Interact.* 2000. V. 129. P. 113 – 139.

7 Aebi, H.E.: in *Methods of Enzymatic Analysis* (Bergmeyer, H.U., Bergmeyer, J. & Graß I, M., eds.), 3<sup>rd</sup> ed., 1983, vol. III, p. 273, Verlag Chemie, Weinheim.

8 Schonbaum, G. R., and Lo, S. // *J. Biol. Chem.* 1972. V.247. P. 3353 – 3360.

9 Huwiler, M., Burgi, U., and Kohler, H. // *Eur. J. Biochem.* 1985. V.147. P. 469-476.

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ ЛУБЯНОГО ВОЛОКНА И ЛЬНОПРОДУКЦИИ

**И.М. Жарский<sup>1</sup>, В.Н. Леонтьев<sup>1</sup>, В.Г. Лугин<sup>1</sup>, Л.М. Шостак<sup>1</sup>,  
В.П. Курченко<sup>3</sup>, Л.В. Хотылева<sup>2</sup>, В.В. Титок<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Белорусский государственный технологический университет, Минск,  
Беларусь*

<sup>2</sup>*Институт генетики и цитологии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

<sup>3</sup>*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Наиболее распространенным методом анализа качества льнопродукции является органолептическая оценка, которая представляется высоко субъективной. Существует необходимость в разработке метода, позволяющего проводить скрининг селекционных и промышленных образцов, содержащих растительные волокна, для идентификации высококачественных объектов и выявления соответствующих структурно-функциональных характеристик волокна [2, 5].

Цель данного исследования состояла в разработке быстрой и воспроизводимой технологической процедуры идентификации и анализа лубяного волокна, основанной на определении кинетических параметров термической деструкции полисахаридных компонентов.

Материалом для исследования служили стандартные образцы волокна льняного чесаного № 1-13 марок цветности А\* и Б, предназначенные для определения содержания инкрустирующих веществ в соответствии с ТУ РБ 003 12308.01-99. Аттестованные значения содержания инкрустирующих веществ у стандартных образцов изменялось по мере увеличения качества льноволокна в диапазоне от 4.5 % (№ 1) до 1.5 % (№ 13). Термогравиметрический (ТГ) анализ микрообразцов волокна (5.0–5.1 мг) проводили на термоанализаторе ТА-4000 (модуль ТГ-50) (Mettler Toledo STAR<sup>e</sup> System, Швейцария) в интервале 25–500°C при скорости нагревания 5 °C/мин и расходе воздуха 200 мл/мин. Кривые потери массы были рассчитаны при помощи программного обеспечения STAR<sup>e</sup>. В таблице приведены средние величины показателей из трех аналитических

повторностей. Экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры (ТГ) позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности промежуточных продуктов деградации и остаточной зольности (рис. 1 А). Дифференциально-термогравиметрическая кривая (ДТГ) позволяет более полно определять температуры начала и окончания реакции и по ее пику судить о температуре максимальной скорости реакции горения (рис. 1 Б). Анализ кривой ДТГ показал, что после удаления из образца воды первичный пик распада находился в диапазоне температур 185-385 °С (максимум при 334 °С), что соответствует термической деструкции целлюлозных компонентов [6]. Следующий пик располагался в диапазоне 385-455 °С с максимумом при  $t = 431$  °С, что соответствует максимальной скорости термической деструкции лигнина [7]. Следует отметить, что анализ ТГ и ДТГ-кривых не полностью отражает процессы термической деструкции образцов льноволокна.

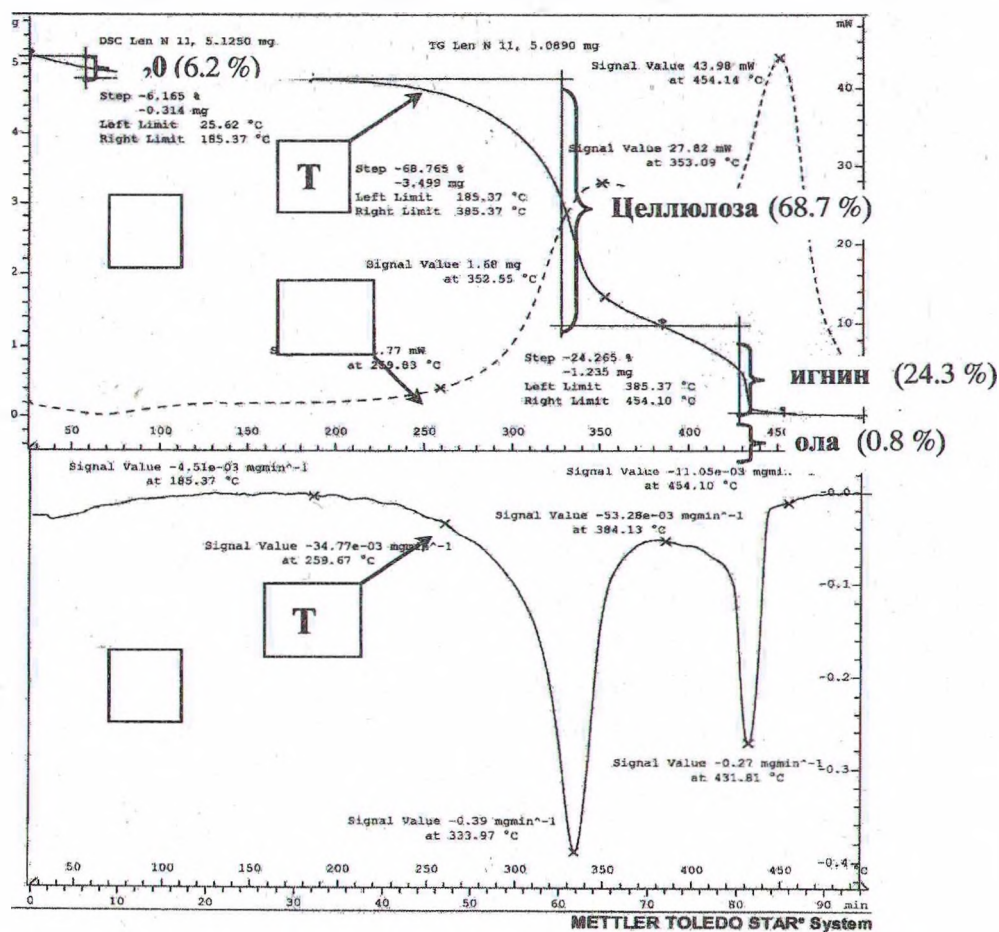


Рис. 1. Кривые термогравиметрического анализа (ТГ потери массы – сплошная линия), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК, выделение энергии – прерывистая линия) (А) и дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) (Б) лубяного волокна образца № 11А

Для более полного описания процессов термодеструкции необходимо оценить тепловые эффекты реакций горения полисахаридных компонентов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [4].

Таблица 1 - Компонентный состав (%) и энергия активации ( $E_a$ ) образцов волокна льняного № 1-13 чесаного марок цветности А и Б

№ образца	Навеска, мг	Вода (25-185 °С)	Целлюлоза (185-385 °С)	Лигнин (385-450 °С)	Зола (450-500 °С)	$E_a$ кДж/моль
1А	5.18	8.89	59.11	21.04	10.96	67
2А	5.12	9.25	59.49	23.71	7.55	78
3А	5.12	8.83	66.10	22.73	2.34	92
4А	5.19	8.23	64.85	20.12	6.80	81
5А	5.12	8.34	64.13	25.49	2.04	84
6А	5.18	8.33	61.60	25.14	4.93	92
7А	5.15	9.26	65.90	22.05	2.79	93
8А	5.16	8.92	61.02	22.95	7.11	87
9А	5.20	7.92	67.53	22.38	2.17	97
10А	5.19	8.19	65.19	24.15	2.47	99
11А	5.24	9.03	64.58	23.23	3.16	101
12А	5.23	8.24	65.07	22.39	4.30	102
13А	5.16	8.55	67.52	22.92	1.01	103
1Б	5.15	9.15	54.98	26.13	9.74	61
2Б	5.15	9.26	60.63	24.74	5.37	77
3Б	5.16	8.77	60.81	22.40	8.02	85
4Б	5.20	9.05	62.13	24.58	4.24	82
5Б	5.25	9.38	64.51	22.82	3.29	90
6Б	5.21	8.71	64.67	21.83	4.79	92
7Б	5.19	9.06	64.91	23.12	2.91	92
8Б	5.23	8.35	62.55	22.33	6.77	90
9Б	5.21	8.48	67.31	23.66	0.55	96
10Б	6.19	8.68	67.89	22.51	0.92	101
11Б	5.17	8.50	63.63	21.82	6.05	98
12Б	5.08	6.87	66.97	25.04	1.12	102
13Б	5.14	8.01	69.15	22.43	0.41	100

Кривая ДСК, представленная на рис. 1А, свидетельствует об экзотермических процессах термической деградации компонентов льноволокна. Исходя из того, что потеря массы вещества при горении подчиняется уравнению кинетики первого порядка и соблюдается линейная зависимость -  $\ln 100/100-\Delta m$  от  $T(K^\circ)$ , расчет энергии активации ( $E_a$ ) проводили по методу А. Broido [6], основанному на математической обработке кривой ТГ:

$$\ln (\ln 100/100-\Delta m) = E_a/R + 1/T + C;$$

где:  $\Delta m$  – потеря массы в %,  $T$  – температура в  $K^\circ$ ,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $E_a$  – tg  $\phi$ -8.31,  $C$  - const.

В зависимости от качества льноволокна исследуемые образцы по данным термогравиметического анализа содержали различные соотношения целлюлозы, лигнина, гемицеллюлозы и пектиновых веществ (табл. 1).

Полученные результаты выявили различия в компонентном составе и энергии активации реакции термодеструкции целлюлозы. По относительному содержанию целлюлозы выделяется льноволокно № 13А и 13Б, превосходящие по этому показателю остальные исследуемые образцы и обладающие максимальной величиной энергии активации (100-103 кДж/моль). Так как величина  $E_a$  равна разности энергий переходного и исходного состояний реакции горения, то максимальные ее значения у образцов льняного волокна с высокими номерами свидетельствуют о значительной структурной гомогенности целлюлозы. Следует отметить, что по мере уменьшения степени инкрустации и возрастания содержания целлюлозы в льноволокне зольность имела тенденцию к снижению при практически неизменном уровне лигнина. Отмечена достоверная обратная зависимость между процентом инкрустации льноволокна образцов № 1-13 А и величиной энергией активации ( $r = -0.89^{**}$ ) (рис. 2).

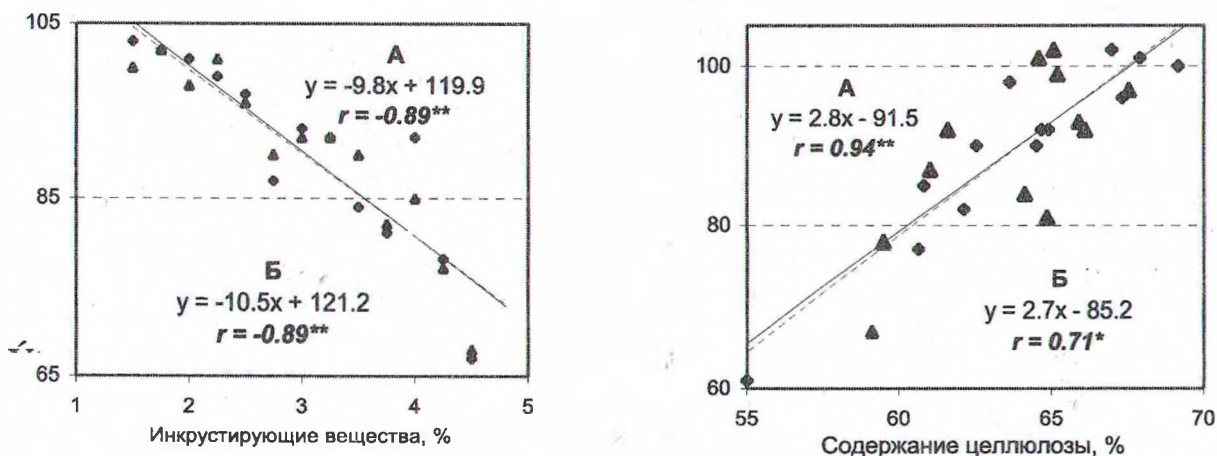


Рис. 2 Регрессионные зависимости между содержанием инкрустирующих веществ (А) и целлюлозы (Б) в образцах волокна льняного чесаного (№ 1-13А; № 1-13 Б) и величиной энергии активации; \*  $P < 0.05$  и \*\*  $P < 0.01$ .

Аналогичная зависимость обнаружена при анализе льняного волокна №1-13Б. Возрастание удельной доли целлюлозы по мере увеличения качества и номера образцов сопровождается увеличением величины энергии активации (табл. 1), при этом коэффициент корреляции при построении регрессионной кривой составлял  $0.94^{**}$  и  $0.71^*$  для образцов № 1-13 А и 1-13 Б соответственно.

Таким образом, использование метода термогравиметрического анализа позволяет дифференцировать исследуемые образцы в соответствии со стандартными технологическими характеристиками качества льняного волокна.

На следующем этапе исследований, используя данный метод для оценки льняного полотна, представлялось важным выявить причины появления в ткани окрашенной нити, которая в ходе технологического процесса не отбеливается перекисью водорода и соединениями хлора. При производстве льняного полотна на Оршанском льнокомбинате возникает брак, называемый «масляной нитью». Он может достигать 15-20 % от произведенной продукции. Для данного вида брака характерно наличие, чаще в основе, нити желтого, бежевого или черного цвета. Поэтому было проведено изучение физико-химических свойств «масляной» нити и контрольной «белой» нити из бракованной ткани с использованием новых адекватных поставленной задаче методов исследований.

На рис. 3 отражены цветовые и структурные особенности «масляной» нити при различных увеличениях типичного образца бракованной ткани, полученной на Оршанском льнокомбинате. Для «масляной» нити характерна неравномерная желто-бежевая окраска, изменяющаяся по длине. Возможно, одной из причин возникновения «масляной» нити мог быть ее контакт с индустриальными маслами, применяемыми в технологическом процессе ее производства. Для проверки этого предположения из «масляной» и контрольной нитей экстрагировали органические вещества углеводородной природы. Полученные экстракты подвергали газохроматографическому анализу с масс-детекцией. Полученные результаты свидетельствуют о том, что в экстрактах «масляной» и контрольной нитей не содержатся органические вещества.

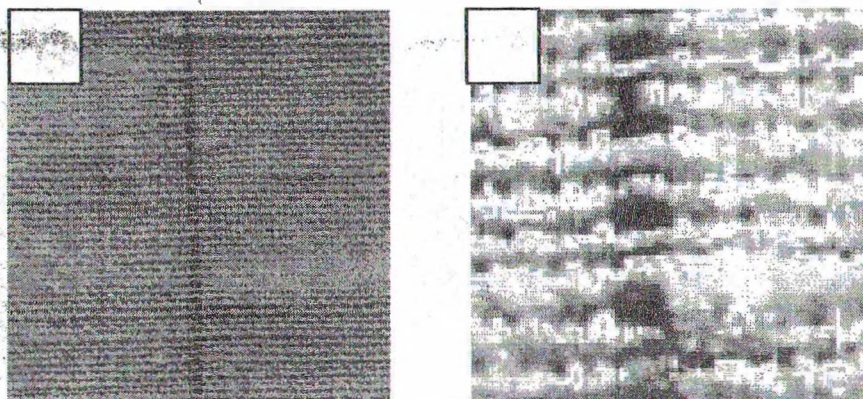


Рис. 3. Сканированное (А) и увеличенное (Б) изображения «масляной нити» из образца бракованной ткани

Таким образом, окраска «масляной нити» не обусловлена загрязнением индустриальными маслами и их углеводородными компонентами. Дальнейшее исследование было направлено на выявление различий физико-химических свойств «масляной» и контрольной нити. Для выявления этих отличий были использованы термические методы анализа: термогравиметрический и дифференциальная сканирующая калориметрия. Полученные результаты представлены в таблице 2. Соотношение целлюлозы и лигнина в «масляной» и контрольной нитях различается незначительно.

Однако величины энергии активации свидетельствует о значительном снижении степени полимеризации целлюлозы, входящей в состав «масляной» нити или ее модификации неорганическими веществами.

Таблица 2 - Компонентный состав (%) и энергия активации ( $E_a$ ) при термогравиметрическом анализе образцов «масляной» и контрольной нитей.

Образец	Навеска, мг	Содержание				$E_a$ , кДж/моль
		вода	целлюлоза	лигнин	зола	
«Масляная нить»	5.024	8.659	69.490	16.147	5.704	124
Контрольная нить	5.076	7.758	68.821	15.695	7.726	137

Для выявления структурно-морфологических отличий контрольной и «масляной» нитей был использован сканирующий электронный микроскоп JSM-5610 LV, оснащенный системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония), позволяющей производить неразрушающий качественный и количественный элементный анализ участков исследуемого объекта.

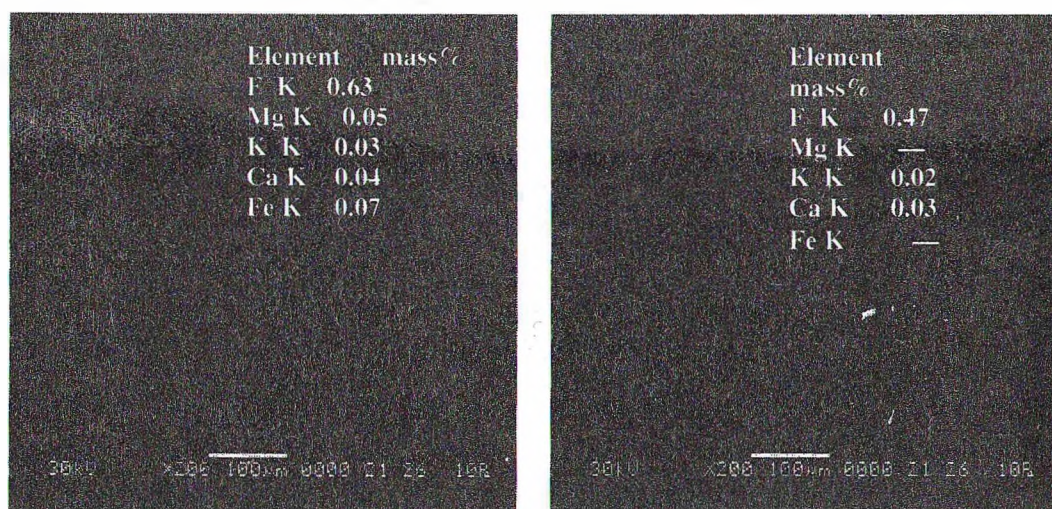


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии масляной (А) и контрольной (Б) и содержание химических элементов (масс %) в этих образцах.

На рисунке 4 представлены электронно-микроскопические фотографии образца бракованной ткани с «масляной» нитью. Электронно-микроскопические снимки отражают состояние элементарных лубяных волокон, их структурно-морфологические особенности для «масляной» (рис. 4 А) и контрольной «белой» нити (рис. 4 Б). Анализ элементного состава выявил отличие «масляной» нити от контрольной по масс % содержанию соединений металлов: магнию и железу, которые отсутствуют в контрольном образце нити.

В результате пиролиза «масляной» и контрольной нити при проведении термогравиметрического анализа была получена зола (рис. 1, табл. 2), которая представляет собой более однородную систему для проведения качественного и количественного элементного анализа. Представленный на рис. 5 сравнительный элементный состав золы контрольной и «масляной» нитей свидетельствует о почти 20-кратной разнице в содержании железа. Высокое содержание соединений железа в золе «масляной» нити может обуславливать ее окраску в желто-коричневый цвет. Кроме того, для «масляной» нити характерно высокое содержание хлора, которое может находиться в соединении с железом. Аналогичный анализ был проведен для «масляной нити» других цветов: черного, черно-бежевого и других цветов. В их составе также отсутствовали индустриальные масла и другие органические вещества. Элементный анализ показал наличие не только соединений железа, но и оксидов других металлов, которые определяют окраску нити.

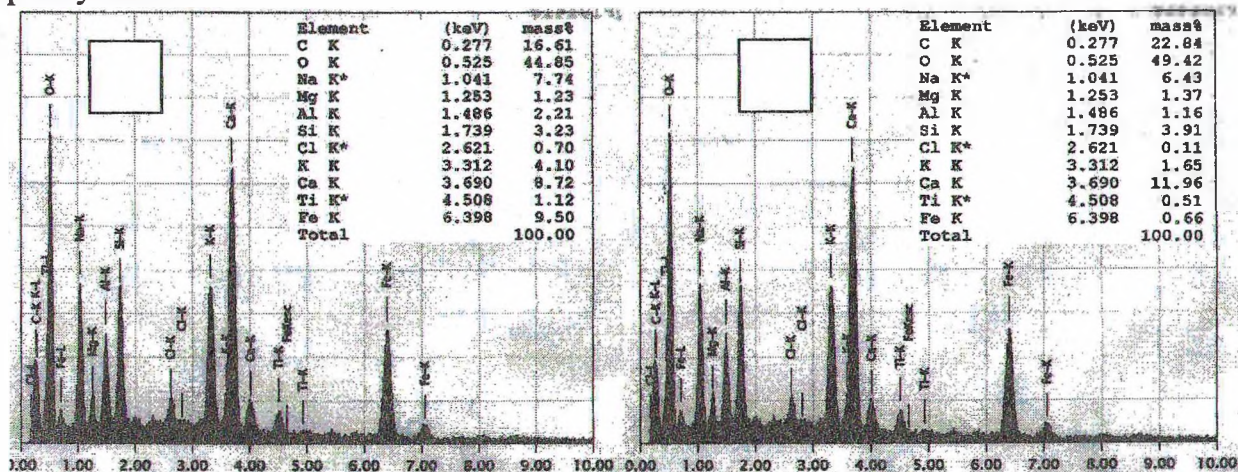


Рис. 5 Профили распределения химических элементов в золе, полученной в результате термогравиметрического анализа «масляной» нити (А) и контрольной «белой» нити (Б), а также массовая доля каждого анализируемого элемента в зольном остатке исследуемых образцов

Таким образом, инструментальный метод термогравиметрического анализа позволяет дифференцировать исследуемые образцы в соответствии со стандартными технологическими характеристиками качества льняного волокна. Величина энергии активации отражает содержание целлюлозы в исследуемых образцах, позволяет судить о ее структурном состоянии и свидетельствует о наличии примесей других полисахаридов и минеральных компонентов. Следует отметить высокую корреляцию между величинами кинетических параметров деструкции льняного волокна при термогравиметрическом анализе и данными, полученными методом сканирующей электронной микроскопии [1, 3]. Таким образом, термогравиметрический анализ, по нашему мнению, может служить надежным и воспроизводимым методом оценки качества волокна и пряжи, позволяет количественно охарактеризовать особенности термической деградации целлюлозы. Этот метод может быть положен в основу создания

единых ГОСТов для определения качества льнопродукции. По нашему мнению, сочетание таких современных инструментальных методов, как термогравиметрический анализ, сканирующая электронная микроскопия и инфракрасная спектроскопия позволит осуществлять контроль химического состава и структурных характеристик льноволокна.

#### Литература

1. Жарский И.М., Титок В.В., Кубрак С.В. и др. Анализ продуктивности и качества льнодолгунца с применением электронной микроскопии // Труды БГТУ. Сер. химии и технологии орган. в-в.– 2004.– Вып. XII.– С. 155–160.
2. Baley C. Influence of kink bands on the tensile strength of flax fibers // J. Mater. Sci.– 2004. – Vol. 39, N 1.– P. 331–334.
3. Barton F.E., Akin D.E., Morrison W.H. et al. Analysis of fiber content in flax stems by near-infrared spectroscopy // J. Agric. Food Chem.– 2002.– Vol. 50, iss. 26.– P. 7576–7580.
4. Faughey G.J., Sharma H.S.S., McCall D. Determining fiber fineness in flax using derivative thermogravimetric analysis, scanning electron microscopy, and airflow methods // J. Appl. Polym. Sci. – 2000.– Vol. 75, N 4.– P. 508–514.
5. Oëver M.J.A., Bas N., Soëst L.J.M. Improved method for fibre content and quality analysis and their application to flax genetic diversity investigations // Ind. Crops and Prod.– 2003.– Vol. 18, N 2.– P. 231–243.
6. Velde K. van De, Kiekens P. Thermal degradation of flax: the determination of kinetic parameters with thermogravimetric analysis // J. Appl. Polym. Sci.– 2002.– Vol. 83, N 12.– P. 2634–2643.
7. Wiedemann H.G. Thermal analysis of the wood components in relation to the growth period of a tree // Thermochimica Acta.– 1993.– Vol. 229, N 2.– P. 215–228.

#### Summary

An individual pattern of the thermogravimetric analysis curves was revealed in samples with a different quality of flax fibre by burning microsamples in the range of 25-500 °C. Kinetic parameters and maxima of burning rates were determined for biopolymers of flax fibre that allowed quantitative assessment of the content of water, cellulose, lignin and mineral components in flax fibre. The relationships between the activation energy and the content of cellulose and incrusting components in the flax fibre samples was detected. The cause of “oil fibre” emergence was shown to be iron compounds and oxides of other metals revealed in flax linen samples rather than pollut ion with organic compounds of the hydrocarbon origin.

#### Резюме

Выявлен индивидуальный характер кривых термогравиметрического анализа у образцов с различным качеством льноволокна при сжигании микрообразцов в диапазоне от 25-500 °C. Определены кинетические параметры и выявлены максимумы скоростей горения для биополимеров льноволокна, что позволило количественно оценить содержание в льноволокне воды, целлюлозы, лигнина и минеральных компонентов. Обнаружена зависимость между энергией активации и содержанием в образцах льноволокна целлюлозы и инкрустирующих компонентов. Показано, что причиной возникновения «масляной нити» является не загрязнение органическими соединениями углеводородной природы, а обнаруженные в образцах льняного полотна соединения железа и оксиды других металлов.