

УДК 532.783

А. К. Изгородин, В. Р. Геворкян, А. Г. Пухов, Д. Ю. Трусов

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНО-ВЛАЖНОСТНЫХ УСЛОВИЙ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ РОСТА
ЛЬНА НА ЕГО СТРУКТУРНУЮ ОРГАНИЗАЦИЮ НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ**

Ивановский государственный политехнический университет,
ул. 8 Марта, д. 20, 153037 Иваново, Россия. E-mail: izgorodin@igta.ru

Установлено влияние температурно-влажностных условий роста льна: температуры и дождей в разные периоды роста льна на их структуру молекулярного и надмолекулярного уровня в поверхностной зоне, используя жидкие кристаллы для оценки энергетического состояния поверхностной зоны волокон и ИК-спектроскопию методом нарушенного полного внутреннего отражения. Исследования в этом направлении позволяют использовать дополнительный фактор для формирования льноволокна с заданными характеристиками их функциональных и технологических свойств.

Ключевые слова: лен, структура, молекулярный уровень, надмолекулярный уровень, жидкий кристалл, дальное действие, энергия поверхностной зоны волокна

A. K. Izgorodin, V. R. Gevorkyan, A. G. Pukhov, D. Yu. Trusov

**INFLUENCE TEMPERATURE-HUMIDITY CONDITIONS AND DURATION OF FLAX
GROWTH ON ITS ORGANIZATION AT THE MOLECULAR LEVEL**

Ivanovo State Politechnical University
8 March str., 20, 153037 Ivanovo, Russia. E-mail: izgorodin@igta.ru

The influence of temperature and humidity conditions on flax growth is established: temperature and rainfall in different periods of flax growth on their molecular and supramolecular structure in the surface area. Liquid crystals were used to assess the energy state of the fibers surface area. Infrared spectroscopy by means of frustrated total internal reflection method was also applied. Research in this area can be used to generate additional factor for flax fiber formation with desired characteristics of their functional and technological properties.

Key words: flax, structure, molecular structure, supramolecular structure, liquid crystal, long-range, energy surface area of fiber

Введение

Понимание структурно-фазового состояния волокон льна в ходе их роста, в частности структурирования их на молекулярном уровне, позволяет целенаправленно оптимизировать существующие и разрабатывать инновационные технологические процессы по созданию, например, функциональных нанокompозитов на волокнистой основе.

Характеристики многих физико-механических свойств волокон и их технологичности определяются в значительной мере особенностями их поверхностной зоны. Для исследования в работе использованы: инфракрасная спектроскопия – метод нарушенного многократного полного внутреннего отражения, методика определения энергетического состояния поверхностной зоны волокон в жидкокристаллической среде.

Результаты и обсуждения

Исследованы комплексные льноволокна, выращенные в 2004 и 2005 гг. в идентичных исходных условиях: одинаковая предпосевная обработка почвы и плотность посева, рекомендуемые в литературе. Комплексные льноволокна выделены из соломы льна-долгунца сорта «Алексим».

Температурно-влажностные условия выращивания льна изменяла погода, параметры, которой отличались в 2004 и 2005 гг. Особенности 2004 года: 40 дней до цветения льна температура была ниже 20 °С, из них 9 дней она была ниже 10 °С и лишь 7 дней термометр показывал температуру выше 20 °С. После цветения льна в течение 28 дней температура колебалась от 18 °С до 28 °С. Четыре недели после цветения льна шли дожди, а прошедший в этот период ливень обусловил полегание льна. В 2005 г. ливня, обусловившего полегание льна в 2004 г., не было, число дождливых дней было меньше на 20 % по сравнению с 2004 г. В отличие от 2004 г., в 2005 г. было теплее: в течение 47 дней температура превышала 20 °С.

Пробы льна для проведения исследований в 2004 г. брали через 40 дней после цветения. В 2005 г. температура была выше, поэтому пробы брали через 25 дней после цветения. Сроки отбора проб выбирали таким образом, чтобы при визуальном осмотре солома льна была одинаковой степени зрелости. Для достижения повышенной технологичности льна в литературе рекомендован желто-зеленый цвет соломы [1]. Лен, исследованный в

этой работе, приобретал указанный цвет через 40 дней после цветения в 2004 г. и через 25 дней после цветения в 2005 г. Образцы вырезали длиной по 20 см от середины технической длины льна в соответствии с рекомендациями в литературе [1] (рис. 1). Исследования проведены на образцах "К" – 20 см от середины в сторону семядольного колена (комля) потому, что масса волокон образцов "К" больше массы волокон в образцах "В" и, кроме этого, волокна в образцах "К" менее подвержены изменениям при полегании льна под воздействием ветра и дождя.

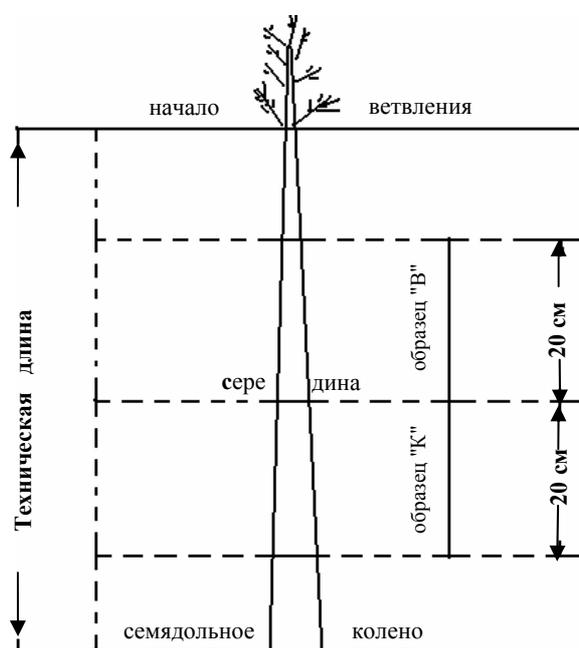


Рис. 1. Схема расположения исследованных образцов "К" и "В", расположенных в пределах технической длины льна [1]

Среди различных методов исследования структуры полимеров и волокон важнейшим является метод инфракрасной спектроскопии (ИКС), который позволяет регистрировать особенности важнейших колебаний и связей молекулярного уровня, деформационных колебаний в различных группах, сложных колебаний с участием различных связей. Знание указанных выше сведений позволяет судить об особенностях структуры молекулярного уровня, симметрии молекул, упорядоченности структурных элементов в кристаллитах и аморфных зонах.

В данной работе на спектрометре Avatar 360 FT-IRESP проведен качественный анализ ИК-спектров, полученных методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения на образцах "К" в виде прядок параллелизованных волокон.

На полученных спектрах определены: поглощение волокнами ИК-лучей – Π и полуширины пика в спектре – Δ . Рост интенсивности поглощения волокнами ИК-лучей (рост значения величины Π) – свидетельство повышения упорядоченности функциональных групп, обуславливающих появление соответствующего пика на ИК-спектре. Увеличение же полуширины пика Δ есть свидетельство роста числа неэквивалентных состояний функциональных групп, находящихся в ближайшем окружении функциональной группы, обуславливающей появление пика на ИК-спектре.

ИК-спектры волокон льна, выращенного в 2004 и 2005 гг., представлены на рис. 2 и 3. Анализ представленных спектров и особенностей структурной организации волокон льна на молекулярном уровне проведен путем сопоставления ИК-спектров на рис. 2 и 3, а также многочисленных данных по интерпретации параметров ИК-спектров во взаимосвязи с особенностями молекулярной структуры волокон льна [3–9].

Как следует из рисунков 2 и 3, интенсивность полос при частотах $1160\div 900\text{ см}^{-1}$ в спектре волокон 2004 г. выше по сравнению с волокнами 2005 г. Кроме этого видно, что рассматриваемые полосы у волокон 2004 г. (рис. 3) менее размыты в сравнении с соответствующими полосами у волокон 2005 г. (рис. 2). Указанные отличия спектров на рис. 2 и 3 свидетельствуют о следующем [2–5, 7]: макромолекулам волокон 2004 г. характерны пониженные подвижность и повороты их вокруг глюкозидной связи, являющейся причиной разрыва межмолекулярных водородных связей. Полосы на частотах $1500\div 1660\text{ см}^{-1}$ являются результатом скелетных колебаний ароматического кольца и колебаниях групп $\text{C}=\text{O}$ в лигнине. Как следует из рис. 2 и 3, упорядоченность структурных элементов лигнина выше в образцах 2004 г. по сравнению с образцами 2005 г. Содержание лигнина, определенного интенсивностью полосы при частоте 1640 см^{-1} [7], в волокнах 2005 г. в 1,3 раза меньше по сравнению с волокнами 2004 г. (рис. 2, 3).

По данным О'Коннора [2] снижение интенсивности линии при 1430 см^{-1} и повышение интенсивности линии при 900 см^{-1} свидетельствуют о

снижении упорядоченности расположения структурных элементов целлюлозы. Как следует из рис. 2 и 3, у льна, выращенного в 2005 г. (рис. 2), интенсивность полосы при 900 см^{-1} выше интенсивности полосы при частоте 900 см^{-1} у образцов, выращенных в 2004 г. (рис. 3), почти в 1,5 раза. Интенсивность линии при 1430 см^{-1} у обоих образцов примерно одинакова. Из этого сравнения следует, что аморфизация целлюлозы в образцах льна 2005 г., который рос при повышенной температуре и пониженной влажности, более высокая.

Полосы в области $3000\div 3600\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями гидроксильных групп, включенных в водородную связь. Как следует из рис. 2 и 3, пиковая интенсивность полосы при $3000\div 3600\text{ см}^{-1}$ у льна 2005 г. более высокая, чем у волокон 2004 г., а полуширина одинакова, что свидетельствует о более высокой упорядоченности внутри- и межмолекулярных водородных связей в волокнах 2005 г. Повышенная асимметрия полосы при $3000\div 3600\text{ см}^{-1}$ у льноволокна 2004 г. обусловлена появлением дополнительных связей между структурными образованиями в волокнах. Пиковая интенсивность полосы при $3000\div 2760\text{ см}^{-1}$ у волокон 2005 г. в 1,2 раза выше по сравнению с волокнами 2004 г. и свидетельствует о повышенной упорядоченности валентных колебаний метиленовых групп в волокнах 2004 г.

Полосы при частотах $1800\div 1500\text{ см}^{-1}$ обусловлены низкомолекулярными образованиями: $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{C}$ связями, валентными колебаниями ароматических колец и карбоксильных групп лигнина. Как следует из рис. 2 и 3, существенных отличий в структурной организации лигнина у рассматриваемых льноволокна нет.

В зоне $900\div 500\text{ см}^{-1}$ наблюдаемые полосы обусловлены деформационными колебаниями различных функциональных групп, и особенно гидроксильных, а также колебательными движениями отдельных фрагментов макромолекул, особенностями кристаллитов, упорядоченностью и анизотропностью аморфных зон. В рассматриваемой зоне спектр волокон 2004 г. (рис. 3) представляет собой совокупность четких разделенных пиков, что свидетельствует о хорошей упорядоченности структурных образований на надмолекулярном уровне [4], а спектр волокон 2005 г. в этой зоне более «размыт» и фрагментарен, что может быть следствием неоднородности структуры волокон без явно выраженных хорошо упорядоченных зон [7].

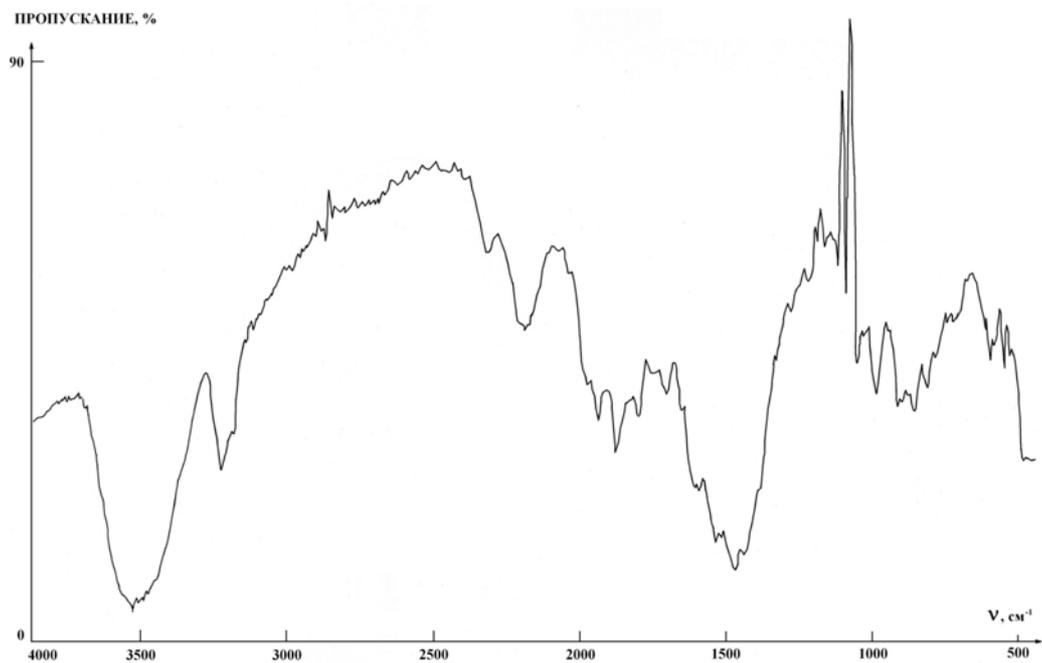


Рис. 2. ИК-спектр волокон льна, 2005 г., 25 дней после цветения

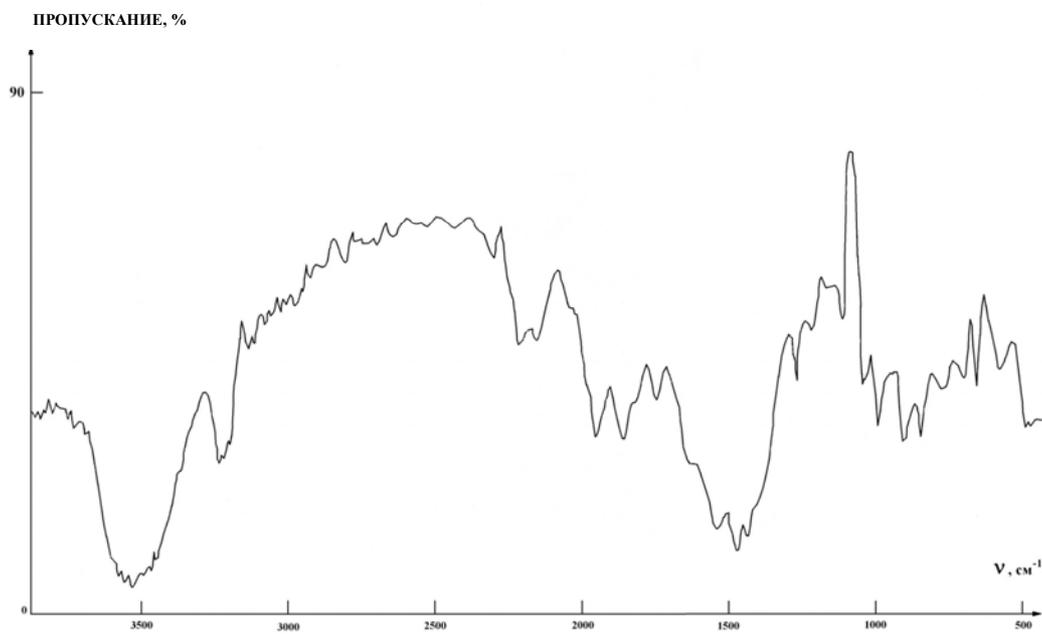


Рис. 3. ИК-спектр волокон льна, 2004 г., 40 дней после цветения

О содержании пектина в волокнах можно судить по интенсивности пика при частоте 1740 см^{-1} [8]. При сопоставлении этих пиков на спектрах (рис. 2 и 3) установили, что в волокнах 2005 г. пектина в 1,8 раза меньше по сравнению с волокнами 2004 г.

Методом МНПВО ИК-спектроскопии установлены следующие особенности волокон: термофлуктуационная подвижность макромолекул и разрыв межмолекулярных водородных связей, степень упорядоченности структурных образований в целлюлозе, лигнине и пектине; степень аморфизации целлюлозы и упорядоченности валентных колебаний различных функциональных групп; неоднородность и дефектность структурных образований надмолекулярного уровня. Все это свидетельствует о наличии в поверхностной зоне волокон дефектов, а также неоднородностей и, как следствие, полей различной природы: физической и химической, обусловленных взаимодействиями на атомном и молекулярном уровнях, а также механической, обусловленной упругими волнами и нелинейными деформационными смещениями. Оценить особенности энергетического состояния поверхностных зон исследованных волокон можно посредством визуализации с помощью термотропной фазы мезогена, например, нематика МББА (метоксибензилэтиланилин) (рис. 4) [10,11,12].



Рис. 4. Структурная формула МББА

Для характеристики дальнего действия поля сил около поверхности волокна и энергии взаимодействия волокна с нематиком, обусловленного полем сил около поверхности волокна, волокно вместе с нематиком помещали между предметным и покровным стеклами. Для обеспечения гомеотропной ориентации молекул жидкого кристалла (ЖК) стекла натирала шерстяной тканью и сушили паром изопропилового спирта, обеспечивая гомеотропную ориентацию молекул ЖК. В зоне расположения волокон гомеотропная ориентация молекул ЖК нарушается. Ширина зоны, в которой нарушена гомеотропная ориентация молекул ЖК, зависит от дальнего действия сил полей около поверхности волокна: с возрастанием дальнего действия сил у поверхности волокна ширина зоны ЖК с нарушенной гомеотропной ориентацией увеличивается. При увеличении энергии взаимодействия поля сил около поверхности волокна с жидким

кристаллом возрастает значение температуры T_{iso} , при которой жидкий кристалл переходит в изотропное состояние. Значение Δ и T_{iso} для волокон льна 2004 и 2005 гг. представлены в таблице.

Значение ширины зоны жидкого кристалла с нарушенной гомеотропной ориентацией – Δ и температуры перехода жидкого кристалла в изотропное состояние T_{iso} у поверхности волокон льна 2004–2005 гг.

Год выращивания льна	Значение Δ , мкм	Значение T_{iso} , °C
2004	10,5	36,5
2005	12,6	30,0

Как видно из данных таблицы, в волокнах 2004 г. дальнее действие сил, обусловленных дефектностью образований молекулярного и надмолекулярного уровней составляет 10,5 мкм., а в волокнах 2005 г. – 12,6 мкм. Несмотря на повышение дальнего действия дефектных образований в волокнах 2005 г., энергия поля сил, обусловленных дефектностью поверхностной зоны волокон, более высокая: у волокон 2004 г. в 1,2 раза по сравнению с волокнами 2005 г. Предположительно это можно объяснить следующим образом: волокнам 2004 г. характерна более высокая упорядоченность надмолекулярных образований и большее содержание в них лигнина и пектина. Дефектность в этих образованиях, даже незначительная, сопровождается появлением поля сил повышенной интенсивности в сравнении с полями, созданными дефектами молекулярного уровня, содержание которых более высокое у волокон 2005 г.

Выводы

1. Условия роста льна в 2004 и 2005 гг. были различны: в 2004 г. среднее значение температуры было $15 \text{ }^\circ\text{C}$, более 20 % дней во время роста льна шли дожди, окончившиеся ливнем и частичным полеганием льна. В 2005 г. среднее значение температуры было $20 \text{ }^\circ\text{C}$, дождливых дней было на 30 % меньше в сравнении с 2004 годом, ливня и полегания льна не было.
2. Макромолекулам волокон льна 2004 г. в целлюлозе льна характерна пониженная подвижность, в том числе посредством вращения вокруг глюкозидной связи, что явилось причиной уменьшения вероятности разрыва межмолекулярных связей.

3. Содержание лигнина в волокнах 2004 г. в 1,3 раза, пектина в 1,8 раза больше по сравнению с волокнами 2005 г. Упорядоченность структурных образований в целлюлозе, лигнине и пектине образцов 2004 г. более совершенная в сравнении с волокнами 2005 г., а дефектность пониженная.
4. Дальнейшее действие сил, обусловленных дефектными образованиями в волокнах 2004 г., в 1,2 раза меньше по сравнению с действием аналогичных сил в волокнах 2005 г. Предположительно это можно объяснить более низкой дефектностью надмолекулярных образований в целлюлозе, лигнине и пектине, содержание которых в волокнах 2004 г. повышено в 1,3 и 1,8 раза, а также повышенной дефектностью структурных образований молекулярного уровня в волокнах 2005 г.
5. Энергия поля сил, обусловленных дефектностью поверхностной зоной волокон, более высокая у волокон 2004 г., что можно объяснить повышением интенсивности сил, обусловленных дефектностью надмолекулярных структурных образований в волокнах 2004 г.

Список литературы / References

1. *Борухсон Б. В., Бородав В. В., Скворцов А. Г.* Товароведение лубяных волокон. М. : Легкая индустрия, 1974. 184 с. [*Borukhson B. V., Borodov V. V., Skvortsov A. G.* *Tovarovedenie lubyanykh volokon., (Commodity bast fibers).* М. : Legkaya industriya, 1974. 184 p. (in Russian)].
2. *Nelson M. L., O'Connor R. T.* IR spectroscopy fibers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. Vol. 8, № 3. P. 1311–1324.
3. *Жбанков Р. Г.* Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск : Наука и техника, 1964. 338 с. [*Zhbankov R. G.* *Infrakrasnye spektry tsellyulozy i ee proizvodnykh (Infrared spectra of cellulose and its derivatives).* Minsk : Nauka i tekhnika, 1964. 338 p. (in Russian)].
4. *Дехант И., Данц Р., Киммер Р., Шмольке Р.* Инфракрасная спектроскопия полимеров. М. : Химия, 1976. 472 с. [*Dekhant I., Dants R., Kimmer R., Shmol'ke R.* *Infrakrasnaya spektroskopiya polimerov (Infrared spectroscopy of polymers).* М. : Khimiya, 1976. 472 p. (in Russian)].
5. *Методы исследования в текстильной химии : Справочник / под ред. Г. Е. Кричевского.* М. : Легпромбытиздат, 1993. 401 с. [*Metody issledovaniya v tekstil'noy khimii : Spravochnik / pod red. G. E. Krichevskogo.* (Methods research in textile chemistry : Handbook / ed. by G. E. Krichevsky). М. : Legprombytizdat, 1993. 401 p. (in Russian)].
6. *Тарутина Л. И.* Спектральный анализ полимеров. Л. : Химия, 1986. 248 с. [*Tarutina L. I.* *Spektral'nyy analiz polimerov (Spectral analysis of polymers).* L. : Khimiya, 1986. 248 p. (in Russian)].
7. *Андреева О. А., Буркова Л. А., Смирнов Н. А., Ельясевич Г. К.* ИК-спектроскопическое исследование льна, подвергнутого предварительной очистке // *Журн. прикладной химии.* 2002. Т. 75, вып. 9. С. 1545–1548. [*Andreeva O. A., Burkova L. A., Smirnov N. A., Elyashevich G. K.* *ИК-спектроскопическое исследование льна, подвергнутого предварительной очистке (Infrared spectroscopic study of flax subjected to pre-treatment) // Zhurnal prikladnoy khimii.* 2002. Vol. 75, Iss. 9. P. 1545–1548. (in Russian)].
8. *Бочек А. М., Забивалова М. М., Шамолкина И. И., Гришанов С. А.* Выделение пектинов из стеблей волокон льна и их характеристики // *Журн. прикладной химии.* 2002. Т. 75, вып. 9. С. 1549–1554. [*Bochek A. M., Zabivalova M. M., Shamolina I. I., Grishanov S. A.* *Vydelenie pektinov iz steblej volokon l'na i ih harakteristiki (Pectin extraction from the stems of flax-curl and their characteristics) // Zhurnal prikladnoy khimii.* 2002. Vol. 75, Iss. 9. P. 1549–1554. (in Russian)].
9. *Соболев М. А.* Химия льна и лубоволокнистых материалов. М. : Гизлегпром, 1963. 246 с. [*Sobolev M. A.* *Himija l'na i lubovoloknistykh materialov (Chemistry flax and bast-fiber materials).* Moscow : Gizlegprom 1963. 246 p. (in Russian)].
10. *Де Жен П.* Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с. [*De Zhen P.* *Fizika zhidkih kristallov (de Gennes P.G. The physics of liquid crystals).* Moscow : Mir, 1977. 400 p.].
11. *Блинов Л. М.* Электро-магнитооптика жидких кристаллов. М. : Наука, 1978. 368 с. [*Blinov L. M.* *Jelektro-magnitooptika zhidkih kristallov (Electromagneto optic of liquid crystals).* М. : Nauka, 1978. 368 p. (in Russian)].
12. *Томилин М. Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. С.-Петербург : Политехника, 2001. 350 с. [*Tomilin M. G.* *Vzaimodejstvie zhidkih kristallov s poverhnost'ju (Interaction with the surface of the liquid crystal).* S.-Peterburg : Politehnika, 2001. 350 p. (I Russian)].

Поступила в редакцию 20.08.2014 г.