

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННО-РАСТВОРНОЙ ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ЛИГНИНА ПЕНЬКОВОГО ВОЛОКНА

*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru, vgs@isc-ras.ru*

Введение

В работах [1, 2] было показано, что плазменно-растворная активация инициирует процессы делигнификации лубяных волокон, существенно повышая степень растворения лигнина на стадии последующей щелочной обработки по сравнению с известными приемами, основанными на использовании специальных химических реагентов. Установлено, что при обработке лубяного волокна, в частности пенькового, получаемого из безканнабиноидных сортов конопли, газовым разрядом в объеме электролита, имеют место «скрытые» деструкционные процессы в лигноуглеродном комплексе. Это приводит к ослаблению химических связей в макромолекулах лигнина, обуславливающему его деструкцию и интенсивное растворение при дальнейшем воздействии щелочных растворов. Степень удаления лигнина из пенькового волокна достигла 64%, тогда как в условиях химических обработок удалось добиться значения 38% [3, 4].

Высокая износоустойчивость, малоусадочность, прочность, хорошие гигиенические свойства, способность поглощать до 95% УФ-лучей – таковы основные и, несомненно, привлекательные свойства текстильных изделий из пеньковых волокон. Однако существенный недостаток последних – их грубость и жесткость. Секрет получения мягких тканей принадлежит двум странам – Франции и Австралии. Длительный и сложный процесс придания волокнам и текстильным материалам на их основе приятной на ощупь фактуры и обуславливает высокую цену готовых *hemp*-изделий, делает их элитарными и малодоступными.

Нам представляется весьма перспективным и экономически выгодным получение химически модифицированного пенькового волокна, обладающего целым комплексом как технологических, так и эксплуатационных свойств.

Разработка оптимальных условий процесса химической модификации волокон и получения сырья с физико-механическими свойствами, необходимыми для дальнейшей переработки в текстильные материалы, должна основываться на четких представлениях о свойствах этих волокон, о составе основных примесей и особенностях их поведения при различных видах химических обработок.

Цель данной работы – исследовать влияния обработки газовым разрядом атмосферного давления, инициируемым внутри объема электролита, на свойства лигнина пенькового волокна.

Методика эксперимента

Объектом исследования в данной работе был препарат лигнина, полученный из пенькового волокна сернохлоридным методом [5]. Выход составил 5,4% по массе.

Образцы лигнина подвергали щелочной варке в условиях, аналогичных применявшимся при химической модификации волокон: концентрация гидроксида натрия – 5–20 г/л, температура – 100⁰С, длительность – до 120 мин [1–4]. Обработка в плазменно-растворной системе проводилась в растворе гидроксида натрия с концентрацией 0,4 г/л при токе разряда ~ 1 А. Объем системы составлял 0,8 л, навеска лигнина – 2 г, время обработки – 20 мин. Схема реактора, электрическая схема, описание разряда приводятся в [2, 6, 7]. Степень растворения лигнина определяли гравиметрическим методом по разнице массы образца до и после обработки. Для исследования химического строения лигнина использовали метод ИК-спектроскопии. ИК спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v в области 4000–600 см⁻¹ в таблетках с КВг.

Результаты и их обсуждение

Лигнин представляет собой природный полимер чрезвычайно сложного строения, основу которого составляют фенилпропановые структуры, соединенные между собой простыми эфирными и углерод-углеродными связями. В лигнине пенькового волокна присутствуют *l*-гидроксифенилпропановые (рис. 1) и гваяцильные структуры (рис. 2). Образуя жесткие связи с цел-

люлозной составляющей, лигнин «армирует» элементарные волокна, скрепляя их в длинные и прочные комплексные пучки.

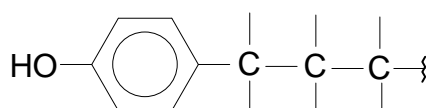


Рис. 1. *n*-Гидроксифенилпропановая структура лигнина

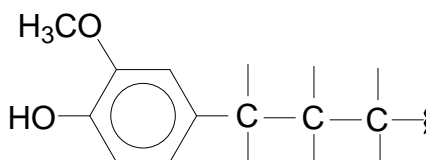


Рис. 2. Гваяцильная структура лигнина

Данные, полученные при обработке лигнина, извлеченного из пенькового волокна по традиционной технологии, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Растворимость лигнина лубяных волокон в процессе щелочных и плазменно-растворной обработок

Время обработки щелочью, мин	Степень растворения лигнина (масс.% от исх.) при различных концентрациях NaOH (г/л)		
	5	10	20
30	10,1	13,0	17,0
60	14,0	17,0	21,0
120	16,9	21,0	24,4
Плазменно-растворная обработка (20 мин) + химическая обработка (60 мин)	44,0	57,0	56,4

Можно видеть, что даже при высокой концентрации щелочи (20 г/л) степень растворения лигнина не превышает 25%, хотя для получения волокна со свойствами, необходимыми для дальнейшей переработки, степень делигнификации волокна должна быть не менее 50% [3, 4].

Здесь же (нижняя строка) приводятся данные по растворимости лигнина в результате двухстадийной обработки: 1-я стадия – обработка в плазменно-растворной системе, когда газовый разряд атмосферного давления инициируется в объеме электролита (NaOH, 0,4 г/л) в течение 20 мин; 2-я стадия – варка в щелочной среде в течение 60 мин при различных концентрациях щелочи.

При таком способе обработки даже при самой малой концентрации щелочи растворимость лигнина повышается практически втрое. Влияние плазменно-растворной обработки на лигнин исследовалось методом ИК-спектроскопии. На рис. 3 приведены ИК спектры препарата лигнина, полученного из пенькового волокна, а на рис. 4 – его ИК спектр после плазменно-растворной обработки. Характеристические полосы поглощения препаратов лигнина приведены в табл. 2.

Анализируя изменения в ИК спектрах препаратов лигнина пенькового волокна (1, 2), имеющие место под действием плазменно-растворной обработки, необходимо отметить следующее. В спектрах 2 пропадают слабые полосы 955–967 и 1650 см⁻¹, соответствующие различным типам колебаний этиленовых связей. Следовательно, взаимодействие первичных (ОН[•], Н, *e_{solv.}*) и вторичных активных частиц, генерируемых в плазменно-растворной системе в щелочной среде (О⁻, НО₂, О₂⁻, Н₂О₂ и др.) [9, 10], с лигнином протекает, в частности, по двойным связям, в небольшом количестве присутствующим в его составе. Полоса 1210 см⁻¹ в 1 и 2 сдвигается в сторону меньших волновых чисел, и интенсивность поглощения возрастает, что свидетельствует скорее всего о появлении новых С-О связей при образовании новых ОН-групп в макромолекуле лигнина. Сдвиг этой полосы, видимо, обусловливается изменением строения заместителей в фенолпропановых и гваяцильных структурах лигнина. Положение и форма полос ароматических колец в 1 и 2 не изменяются, интенсивность погло-

щения в 2 несколько выше, чем в 1, что связано, вероятнее всего, с отщеплением относительно низкомолекулярных фрагментов от пропановых цепочек при взаимодействии их с активными частицами, генерируемыми в плазменно-растворной системе, и с переходом их в раствор.

Таблица 2. Полосы поглощения в ИК спектрах препаратов лигнина [8]

Максимум полосы поглощения, см ⁻¹		Отнесение полосы поглощения
Исходный препарат лигнина пеньки (1)	Препарат лигнина пеньки после плазменно-растворной обработки (2)	
3400	3415	Валентные колебания О-Н
2920	2920	Валентные колебания
1850	1850	С-Н в -СН ₃ и -СН ₂
1715	1730	Валентные колебания С=О
1650	-	Этиленовые α,β двойные связи
1610	1610	Скелетные колебания ароматического кольца
1510	1510	
1464	1464	Деформационные колебания С-Н-связи в группах -СН ₃ и -СН ₂
1400-1415	1400	Деформационные колебания ОН-групп в фенолах
1263	1263	Скелетные колебания гваяцильных структур
1210	1190	Деформационные колебания ОН- групп в фенолах и валентные колебания С-О ⁻ связей
1110	1110	Симметричные и асимметричные С-О-С простые эфирные связи в алифатических эфирах
1045	1045	
970	-	Деформационные колебания С-Н связей при этиленовой двойной связи
955	-	

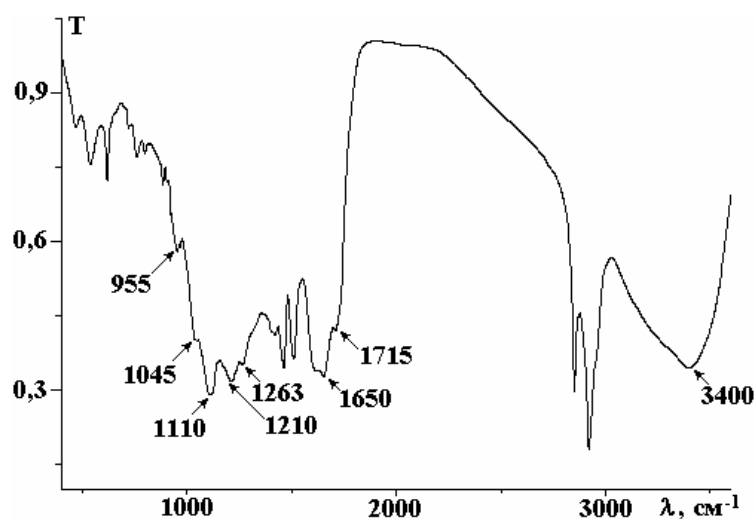


Рис. 3. ИК спектр лигнина пенькового волокна

Повышение растворимости препарата лигнина после плазменно-растворного воздействия при последующей щелочной химической обработке можно объяснить как введением дополнительных гидроксильных групп в алифатическую часть макромолекулы, так и тем, что изменение структуры пропановых составляющих макромолекулы лигнина препятствует протеканию реакции конденсации, затрудняющей переход лигнина в водорастворимую форму в щелочной среде [11].

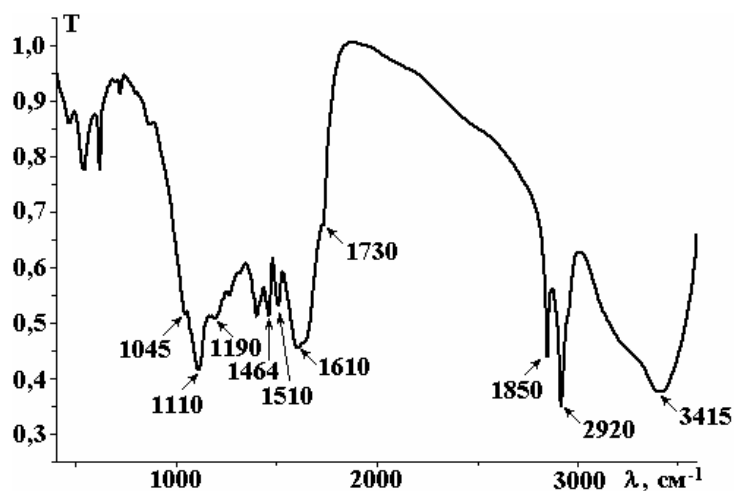


Рис. 4. ИК спектр лигнина пенькового волокна после плазменно-растворной обработки

Кроме того, фенольные звенья макромолекулы лигнина также вступают во взаимодействие с активными частицами в растворе с образованием различных продуктов. При окислении этих группировок могут образовываться ароматические альдегиды и кетоны различного состава, в частности ванилин, *n*-гидроксibenзальдегид и пр. [12], о чем свидетельствует изменение интенсивности и формы полосы, соответствующей деформационным колебаниям ОН-групп в фенолах. Не исключены и более глубокие процессы, приводящие к размыканию ароматических колец и образованию относительно низкомолекулярных карбоновых кислот.

ЛИТЕРАТУРА

1. Титова Ю. В., Воронова М. И., Стокозенко В. Г., Коньчева М. В., Ермолаева Н. А., Максимов А. И. Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозных материалов // Сб. трудов V Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии. 3–8 сентября 2008 г. Иваново. Т.2. С. 470–473.
2. Титова Ю. В., Стокозенко В. Г., Максимов А. И. Использование плазменно-растворной обработки для модифицирования лубяных волокон // Электронная обработка материалов. 2009. № 1. С. 20–24.
3. Губина С. М., Стокозенко В. Г. Теоретические и технологические аспекты химической котонизации // Текстильная промышленность. 2006. № 1 С. 18–20.
4. Неманова Ю. В., Стокозенко В. Г., Губина С. М., Ермолаева Н. А. Влияние щелочно-восстановительных и щелочно-окислительных обработок на растворимость лигнина пеньки // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2007. № 5. С. 35–38.
5. Хабаров Ю. Г., Песьякова Л. А. Аналитическая химия лигнина. Архангельск. Арх. гос. техн. ун-т. 2008. 172 с.
6. Maximov A.I. Physics, Chemistry and Applications of the AC Diaphragm Discharge and Related Discharges in Electrolyte Solutions // Contr. Plasma Phys. 2007. V. 46. № 1–2. P. 1–8.
7. Титова Ю. В., Воронова М. И., Максимов А. И. Влияние обработки газоразрядной плазмой в объеме электролита на свойства целлюлозы // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. № 5. С. 817–820.
8. Базарнова Н. Г. и др. Методы исследования древесины. Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.
9. Максимов А. И., Никифоров А. Ю. Химия высоких энергий. Т.41. № 6. 2007. С. 513–519.
10. Кутепов А. М., Захаров А. Г., Максимов А. И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М: Наука, 2004. 496 с.
11. Оболенская А. В. Химия лигнина. С.- Петербург: ЛТА, 1993. 78 с.
12. Тарабанько В. Е., Коропачинская Н. В. Каталитические методы получения ароматических альдегидов из лигнинсодержащего сырья // Химия растительного сырья. 2003. № 1. С. 5–25.

Поступила 10.11.09

Summary

The effect of atmospheric pressure gas discharge generated inside electrolyte solution towards hemp lignin was under study by methods of IR spectroscopy. Lignin solubility was shown to be increased after gas-discharge activation in three times at further chemical treatment. Feasible processes of the interaction of active particles generated in electrolyte solution under discharge action with lignin macromolecule were under the consideration.