

УДК 677.076.444: 677.017.7

## ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОТОНИНА ЛЬНА

© В.А. Логинова, А.В. Чешкова\*, И.М. Захарова, О.И. Койфман

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
пр. Шереметевский, 7, Иваново, 15300 (Россия), e-mail: a\_cheshkova@mail.ru*

Способность материала не изменять свойства при нагревании является важной характеристикой нетканых и ВПМ (волокнистых полимерных материалов). Взаимодействие компонентов связующего, целлюлозы льна и нецеллюлозных примесей будет во многом определять их свойства, в том числе устойчивость к термоокислению. В качестве объектов исследования в настоящей статье использовали котонин льна, образцы очищенной целлюлозы, экстрагированного лигнина, волокнистые материалы на основе котонина льна, пропитанные полимерными связующими. Ферментативно котонизированный лен получен эффективным разволокнением за счет селективного гидролиза пектинов и гемицеллюлоз с сохранением структурообразующего лигнина. Формирование ВПМ осуществляли путем пропитки неориентированно расположенных волокон в холсте связующим на основе 50% поливинилацетатной эмульсии и циклических олигомеров ПА-6 (степень полимеризации 6–11).

Получены ВПМ на основе котонина льна с различными типами связующих, исследованы их термические свойства на Синхронном термоанализаторе – STA 449 F3 Jupiter®. Устойчивость к прожиганию оценивали по ГОСТ 12.4.184. Изучено влияние введения природных алюмосиликатов на термические свойства ВПМ. Анализ экспериментальных данных по времени прожигания показал низкую прожигаемость пленок с включением малоступинского алюмосиликата.

*Ключевые слова:* волокнистый полимерный материал, термоокисление, целлюлоза, лигнин, котонин, лен, алюмосиликат.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ (№ 4.1929.2017/4.6).*

### **Введение**

Льняное волокно в отличие от хлопковых и химических имеет многокомпонентный состав, сложное морфологическое строение, взаимосвязанную систему гидрофильных и гидрофобных природных полимеров и по своей сути является природным композитом. В работе [1–5] в клеточной стенке целлюлоза представлена армирующим наполнителем, а лигнин и гемицеллюлоза – связующими. Согласно этому описанию клеточную стенку рассматривают как композит, в котором арматура из целлюлозы помещена в лигноуглеводную матрицу. Взаимодействие компонентов связующего, целлюлозы льна и нецеллюлозных примесей будет во многом определять свойства ВПМ, в том числе устойчивость к термоокислению.

Способность материала не изменять свойства при нагревании является важной характеристикой

---

*Логинова Вера Анатольевна* – соискатель,  
e-mail: a\_cheshkova@mail.ru

*Чешкова Анна Владимировна* – доктор технических наук,  
профессор кафедры химической технологии  
волокнистых материалов, e-mail: a\_cheshkova@mail.ru

*Захарова Ирина Михайловна* – кандидат технических  
наук, доцент кафедры химии и технологии  
высокомолекулярных веществ,  
e-mail: a\_cheshkova@mail.ru

*Койфман Оскар Иосифович* – доктор химических наук,  
член-корреспондент РАН, профессор, заведующий  
кафедрой химии и технологии высокомолекулярных  
веществ, e-mail: koifman@isuct.ru

ВПМ, предназначенных для фильтров, утеплителей, звукоизоляционных конструкционных и прокладочных материалов, например, для форменной специальной одежды [5–7]. В рамках современных стратегий максимального использования ценных лигноуглеводных натуральных волокон особый интерес к целлюлозе низкосортного льна. Целлюлоза в комплексном льноволокне в виде микрофибрилл располагается во всех слоях клеточной стенки, образуя своеобразный каркас. Учитывая

\* Автор, с которым следует вести переписку.

характер размещения компонентов в льняном волокне, нельзя не допустить влияние ксилана и лигнина, заполняющих пустоты целлюлозного каркаса, на термораспад целлюлозы. Целлюлоза дезкранирована ксиланом и лигнином, продукты разложения последних создают препятствие выходу образующегося при деполимеризации левоглюкозана, а лигнин оказывает ингибирующее влияние на процесс термораспада целлюлозы. Этот вывод важен с точки зрения сохранения лигнина в льнокомплексе, особенно при создании материалов специального назначения [3, 4].

В настоящей работе определение критических температурных интервалов для решения технологических задач и выбор режимов эксплуатации разрабатываемых материалов в процессе нагревания проводили с использованием метода термического анализа по ISO 11357-1-7 по методу ДТА. Этот метод предполагает для фиксирования области температур релаксационных и фазовых переходов использование только тепловой энергии.

### *Экспериментальная часть*

В качестве объектов исследования использовали волокнистые нетканые материалы на основе котонина льна, образцы очищенной целлюлозы, экстрагированного лигнина. Котонизированный лен получен эффективным ферментативным маломодульным разволокнением за счет пектиназ и гемицеллюлаз с сохранением структурообразующего лигнина [2]. Формирование ВПМ осуществляли путем пропитки неориентированно расположенных волокон в холсте связующим на основе 50% поливинилацетатной эмульсии и циклических олигомеров ПА-6. Образцы подвергали термическому воздействию в динамических условиях при скорости нагрева 5°/мин на синхронном термоанализаторе – STA 449 F3 Jupiter®, PC/PG в интервале температур 20–550 °С при температуре окончания процесса 599.8±1 °С. Начальную температуру деструкции определяли согласно стандартной методике ISO 7111 по точке пересечения касательных, проведенных к кривой потери массы на участке отсутствия потери массы, и в точке максимальной скорости потери массы образца, а также по точке кривой первой производной потери массы, принимая за температуру начала деструкции температуру, при которой скорость процесса термодеструкции достигает 0.1% потери массы образца в минуту.

Нами оценено влияние введения в качестве наполнителя природных алюмосиликатов различного состава на термические свойства нетканого материала на основе котонина льна и нетканые материалы с пропиткой эмульсией ПВА (ВПМ). В работе использована методика по оценке устойчивости к прожиганию, предложенная ГОСТ 12.4.184. Метод заключается в том, что ВПМ располагали горизонтально, а снизу подносили открытое пламя, при этом фиксировали время прожигания материала [8].

### *Обсуждение результатов*

Из литературных источников [9–14] известно, что термическое разложение целлюлозы в атмосфере воздуха происходит в два этапа. Первый этап, потеря массы от 240 °С до 400 °С, соответствует дегидратации и реакции декарбоксилирования целлюлозы, в результате которой образуются газообразные продукты сгорания. Потеря массы на втором этапе, от 400 °С до 550 °С, может быть отнесена к окислительной деструкции продуктов разложения, образованных на первом этапе. Если термостойкость рассматривать с точки зрения организации последовательного ступенчатого разложения компонентов ВПМ, то с технологической точки зрения, самым термостойким компонентом будет лигнин [9].

Из полученных зависимостей можно видеть, что в интервале температур от 100 °С до 250 °С происходит термодеструкция компонентов льняного волокна, а термодеструкция лигнина происходит при более высоких температурах до 270 °С. Известно, что по мере повышения температуры пиролиза в интервале 150–200 °С лигнин размягчается, появляются свободные радикалы, протекает конденсация с образованием связей  $\alpha$ -5, при 170–220 °С происходит расщепление связей  $\beta$ -О-4, а при 250–300 °С – расщепление С-С связей в пропановой цепи ( $\beta$ - $\gamma$ ) и С1-Са, а также простых эфирных связей  $\alpha$ -О-4, реакции конденсации. Более 350 °С расщепляются Са-С $\beta$  связи и связи в метоксильных группах. Выше 400 °С происходят перегруппировки с образованием связей  $\alpha$ -5, 5-5 и их расщеплением; выше 450 °С – формирование структуры угля. При более высокой температуре расщепляются связи  $\alpha$ -О-4 с последующим протеканием реакций конденсации [1, 9–14].

Физическая структура кристаллитов целлюлозы создает благоприятные предпосылки для протекания реакции деполимеризации в процессе пиролиза [15–20]. Протекают также реакции дегидратации и глубо-

кого разложения ангидроглюкозных звеньев. Гемиллюлозы, в частности ксилан, еще менее термостабильны, по сравнению с целлюлозой и лигнином с температурной устойчивостью до 120–140 °С. При температуре 275 °С происходит дегидратация, а активный распад начинается при 220 °С и продолжается до температуры около 290 °С. При дальнейшем повышении температуры до 350 °С происходит гомолитический разрыв связей с образованием свободных радикалов, которые участвуют в формировании структуры угля. Таким образом, при термораспаде ксилан будет менее термостоек, чем целлюлоза [14–18].

На полученных нами термограммах (рис. 1, 2) регистрируются два явных экзотермических пика в интервале температур от 300 °С до 380 °С и от 380 °С до 500 °С. На рисунке 1 на примере термограммы лигнина и целлюлозы нативного короткого льняного волокна обозначено условное разделение их терморазложения на ступени. В интервале температур 23–120 °С происходит физическая десорбция сорбированной воды, при 120–340 °С – второй этап термической деструкции, соответствующий процессу дегидратации, в интервале 340–600 °С – окончательный этап термодеструкции. Показано, что для льна температура начала интенсивного разложения – 339,4 °С, а 1 экзотермический пик реакции разложения соответствует 342,1 °С. Энтальпия 1 реакции разложения 647,3 Дж/г, а 2 экзотермический пик реакции разложения 442,0 °С.

На термограмме ДСК нативной целлюлозы льна при температуре 342 °С наблюдается эндотермический эффект, переходящий в экзотермическую реакцию разложения. Можно отметить, что показатели  $T_{нач}$ ,  $T_{1max}$ ,  $T_{2max}$  приближены к показателям хлопковой целлюлозы. Однако тепловой эффект 1 реакции разложения слабее в сравнении со всеми исследуемыми образцами. Термограммы исследуемых образцов имеют три температурные области убыли массы: от 40 °С до 110 °С, 180 °С – 400 °С и 380 °С – 520 °С. В процессе 1 экзотермической реакции у образца целлюлозы из льна наблюдается наибольшая потеря по массе – почти 60%, что говорит о преобладании первичных процессов реакции распада и что образец целлюлозы из льна обладает наиболее высокими термостойкими свойствами. Согласно полученным термограммам изменение хода кривой при термической деструкции растянуто в температурно-временном интервале, т.е. наблюдается продолжительный индукционный период между началом химической деструкции образцов и интенсивным термическим распадом.

На термограммах льняного волокна имеются эндоэффекты в области до 65–150 °С, обусловленные дегидратацией воды. Экзоэффекты в области 220–330 °С связаны с наличием в составе волокна молекул целлюлозы и 450–480 °С, связанных с присутствием в системе лигнина. Таким образом, лигнин по термической устойчивости, если оценивать ее не только по интенсивности потери массы, но и по химическим изменениям структуры, занимает промежуточное положение между ксиланом и целлюлозой. В момент плавления (при температурах около 170–180 °С) в лигнине, по-видимому, происходят конденсационные процессы, а при дальнейшем повышении температуры, начиная с 210 °С, задолго до температуры активного распада целлюлозы (223 °С), образуются летучие продукты деструкции. Вероятно, за счет расщепления основных типов связи между элементарными звеньями макромолекулы осуществляется перестройка структуры: непрочные  $\beta$ - и  $\lambda$ -алкил-арильные связи заменяются более прочными связями. Эти процессы проявляются в специфическом характере термограммы, не имеющей характерного для чистой целлюлозы скачка в области 170–270 °С.

По данным кривых ДСК (табл. 1, рис. 1, 2), полученных на синхронном термоанализаторе, выявлены экзотермические пики, свидетельствующие о прохождении фазового превращения, наличии термического превращения и изменения физического состояния. Появление ярко выраженного экзотермического пика на кривой ДСК является следствием окисления продуктов термического распада. Интерпретация данных ТГ/ДСК была проведена с помощью программы NETZSCH-Proteus.

В процессе термического разложения за процесс выхода более устойчивых к разложению летучих веществ и горение коксового остатка отвечает лигнин, который выделяется при более высоких температурах (рис. 1). На ДТГ кривых (рис. 2) четко просматриваются пики, соответствующие процессам сушки, выхода летучих веществ и горения коксового остатка. Установлено, что в процессе 1 экзотермической реакции у образца ВПМ на основе котонина наблюдается наибольшая потеря по массе – почти 72%, что говорит о преобладании первичных процессов реакции распада.

Анализ данных термограмм ВПМ показал, что плавлению полимерной матрицы пленок ПВА соответствует экзотермический пик с энтальпией 1840 Дж/г при 441 °С. Между 323 и 437 °С происходит экзотермическое разложение полимера. Остаточная масса 0,05% на конец эксперимента показала отсутствие в образце неорганических наполнителей или стекловолокна (табл. 1).

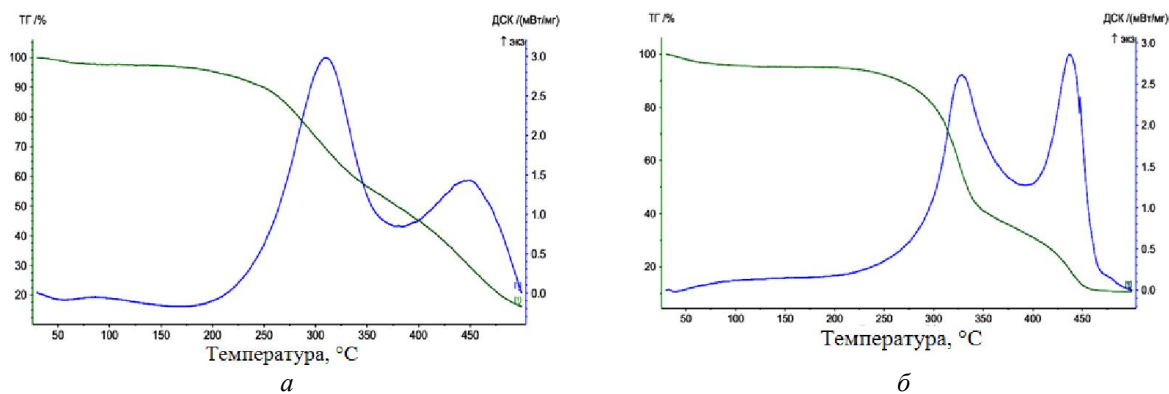


Рис. 1. Термограммы лигнина льна (а) и короткого льняного волокна (б)

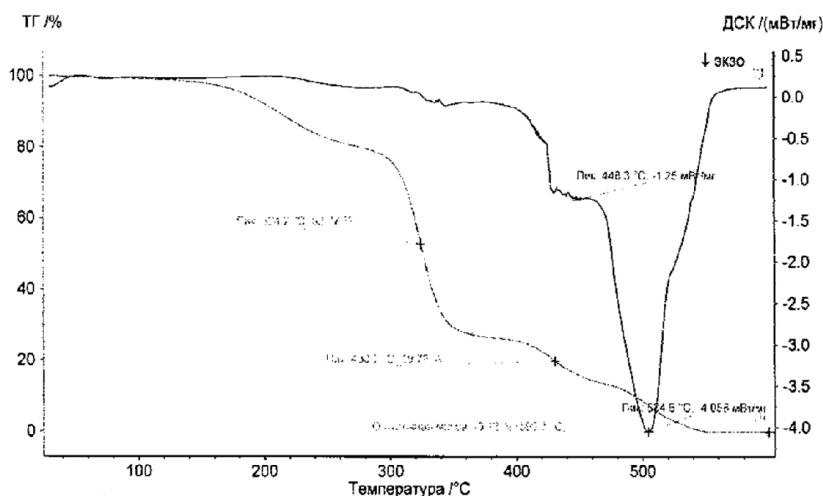


Рис. 2. Термограмма ВПМ на основе котонина, с композиционным связующим (ПВА, ПА)

Для кривых термоокисления НМ со связующим ПВА изменения потери массы образца при нагреве в начале процесса разложения ВПМ не наблюдается. Так, пленка ПВА при температуре начала разложения 323.2 °С имеет массу 65.78%, при введении котонина эта величина изменяется лишь до 65.65% (322.9 °С), т.е. введение наполнителя не ускоряет процесс сгорания образца. Это свидетельствует о сохранении устойчивости композита к термоокислению (табл. 1). Установлено, что введение акрилатов и олигомера пластификатора ПА, приводит к снижению этой величины в большей степени с 65.78% до 52–54%, т.е. на 11–12%. Введение котонина приводит к существенному повышению температуры плавления по сравнению с пленкой ПВА и с пленками, включающими пектин и лигнин (на 30 °С). По-видимому, в отличие от монокомпонентов, комплексное волокно способствует формированию матричной структуры со специфическим распределением полимеров и олигомеров, что благоприятствует повышению температуры плавления с 441 °С до 471 °С, более чем на 7%. Влияние акрилатов и пластификатора по сравнению с ВПМ на основе котонина и ПВА понижает температуру плавления до 448.3 °С, но при этом выделяется меньше тепла 1553 Дж/г, чем при сгорании пленки на основе ПВА. Выявлено, что теплота плавления снижается во всех случаях введения биополимеров (лигнина, пектина, льноволокна котонина) (табл. 2). Максимальный эффект снижения энтальпии наблюдается в случае введения льноволокна с 1840 до 632.9 Дж/г.

Расчетные данные по кривым ТГ и ДСК в температурном интервале 20–500(550) °С суммированы в таблицах 1, 2. Показано, что при скорости нагрева 2.5 °С/мин ВПМ на основе ПВА с полимерными наполнителями (акрилаты или льняное волокно) полностью разлагаются. Из полученных данных можно заключить, что введение в полимерную пленку связующего ПВА льняного волокна приводит к снижению  $T_{50}$  на 5–6 °С, а температуры плавления на 20–26 °С. Это обусловлено природой вводимого армирующего биополимера.

Таблица 1. Расчетные данные по кривым ТГ и ДСК\* (совмещенный метод) волокнисто-полимерных материалов на основе котонина льна

Образец	Т начала разложения, °С±2	Т конца разложения, °С±2	Т начала плавления (пик ДСК 1), °С±2	T <sub>50</sub> , °С±2	Т окончания плавления (пик ДСК 2), °С±2	Энтальпия (теплота) плавления (парциальная площадь под пиком), Дж/г
Пленка ПВА	323	430	440	310	512	1840
НМ на основе котонина	340	462	332	342	448	648
Отбеленная целлюлоза льна	299	360	325	320	448	548
Лигнин	337	448	373	348	492	807
ПВА, котонин	323	430	471	330	493	633
Пектин, ПВА, ПА	323	429	441	325	490	1097
Лигнин, ПВА, ПА	322	429	427	324	508	1571
Котонин, ПВА, ПА	324	430	448	340	505	1553
Котонин, ПВА, ПА, аллюмосиликат Вологодский	345	434	480	356	512	2678

Таблица 2. Расчетные данные по анализам ТГ и ДСК\*(совмещенный метод) НМ на основе котонина льна

Образец	Остаточная масса**, %	Остаточная масса на начало разложения, % Пик 1 ТГ	Остаточная масса на окончании разложения, %, Пик 2 ТГ
Пленка ПВА	0.05	65.7	24.0
Котонин	1.25	71.7	15.5
Лигнин	3.45	80.0	20.0
ПВА, котонин	0.25	65.9	25.0

\* синхронный термоанализатор – STA 449 F3 Jupiter®, \*\* при температуре окончания процесса 599.8±1 °С

Особый интерес представляет исследование влияния в составе ВПМ природных минеральных наполнителей. Полимерсиликатные композиты – это композиты, сочетающие в себе органическую фазу (полимер) и неорганическую фазу. Предполагаем, что природные (немодифицированные) алюмосиликаты присутствуют в ВПМ в виде агломератов, которые при плохой совместимости с полимером проявляют свойства обычного дисперсного наполнителя.

Показано, что введение природного алюмосиликата (табл. 1) в состав ВПМ повышает T<sub>50</sub> до 356 °С, но температура плавления не повышается (434 °С), что, по-видимому, связано с дезорганизацией структуры полимерной матрицы связующего (ПВА) дисперсными частицами алюмосиликата. Стабилизирующий эффект относительно T<sub>50</sub> может быть объяснен с позиции барьерного эффекта силикатного наполнителя, которые затрудняют диффузию кислорода и защищают полимер от его воздействия. Установлено также, что введение алюмосиликата повышает энтальпию с 1840 до 2678 Дж/г. Механизм формирования кокса может быть связан с переносом частиц алюмосиликата при диффузии к поверхности горящего полимера за счет восходящих конвекционных потоков в полимерном расплаве. Не исключено, что часть макромолекул полимера, расположенных внутри структурированных слоев алюмосиликатов, в результате близкого контакта с каталитически активными поверхностями минерала и кислорода трансформируются в коксо-керамический остаток, более термостабильный, чем обычный углеродный кокс. Идеальная структура защитного слоя, содержащего частицы минерала и органический кокс, по идее, должна представлять собой сетчатую структуру, достаточную, чтобы защитный слой оставался неповрежденным в процессе выгорания с поверхности полимера. По-видимому, при горении полимерсиликатных ВПМ большая часть поверхности, покрытая коксом, служит тепловым и диффузионным барьером для фронта горения материала.

Лигносодержащие материалы являются интересными с практической точки зрения. Известно, что температура воспламенения лигнина составляет 195 °С, самовоспламенения 425 °С, температура тления 185 °С, что существенно превышает эти показатели для чистой целлюлозы. Анализ результатов по времени прожигания показал низкую прожигаемость пленок с включением алюмосиликатов с максимальным эффектом для малоступинской глины (более 46 сек). Этот показатель для ВПМ без наполнителя составляет 3–12 сек.

Выявленные эффекты можно использовать при создании легкоутилизируемых полимерсиликатных ВПМ на основе отечественного льносырья для таких отраслей, как автомобильная, строительная индустрия [5, 6]. Для промышленного их производства не требуется изготовления нового оборудования и после

пропитки полимером нетканый материал может быть крепирован во влажном состоянии перед переносом в операцию сушки.

### **Выводы**

1. Показано, что нетканый материал на основе котонина льна обладает более высокой термостойкостью в сравнении с высокоочищенной целлюлозой отбеленной льноваты, что объясняется наличием лигнина, который замедляет процесс термического разложения.  $T_{50}$  для этих образцов различается на 22 °С, а пик ДСК 2 смещается с 360 °С до 462 °С соответственно.

2. Установлено, что ВПМ с включением нецеллюлозных полисахаридов имеют низкие, а с ферментативно модифицированным котонином льна с удаленным пектином более высокие температуры термораспада, что подтверждает целесообразность ферментативной модификации льна.

3. Установлено, что ВПМ с включением ферментативно модифицированного котонина льна имеет сравнительно высокую температуру  $T_{50}$  (340 °С) и температуру окончания плавления (505 °С), что сопоставимо с результатами введения в состав ВПМ экстрагированного лигнина. Показано, что введение в состав ВПМ природных алюмосиликатов повышает  $T_{50}$  до 356 °С и обеспечивает их низкую прожигаемость.

### **Список литературы**

1. Фенгел Д., Вегенер Г. Древесина (химия, ультраструктура, реакции). М., 1988. 512 с.
2. Чешкова А.В., Логинова В.А., Буров А.В., Аникина Е.Н. Экологическая биохимическая котонизация низкосортного льна для получения сорбентов и строительных нетканых материалов // Экологические проблемы промышленных городов: материалы 7 Всероссийской научно-практической конференции. Саратов, 2015. Ч. 2. С. 303–305.
3. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М., 1976. 368 с.
4. Косточко А.В., Шипина О.Т., Валишина З.Т., Гараева М.Р., Александров А.А. Получение и исследование свойств целлюлозы из травянистых растений // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №9. С. 267–275.
5. Hatakeyama H., Hatakeyama T. Lignin structure, properties and applications. Biopolymers lignin, proteins, bioactive nanocomposites // Adv. Polym. Sci. 2010. Vol. 232. Pp. 1–63.
6. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб., 2008. 820 с.
7. Рыженков А.В. Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе // Интернет-журнал «Наукоедение». 2015. Т. 7. №6. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/137TVN615.pdf>. DOI: 10.15862/137TVN615.
8. Курденкова А.В., Шустов Ю.С., Давыдов А.Ф. Разработка методов оценки качества и экспертизы огнестойких тканей // Научно-методический электронный журнал «Концепт». 2016. Т. 3. С. 26–30. URL: <http://e-koncept.ru/2016/56017.htm>.
9. Ефрюшин Д.Д., Коньшин В.В., Потешкина О.О., Шуткина Д.А. Термографический анализ технических лигнинов и продуктов их химической модификации // Материалы V Международной конференции-школы по химической технологии. Волгоград, 2016. С. 398–400.
10. Хижняк К.В., Крутов С.М. Термогравиметрический анализ промышленных образцов технических гидролизных лигнинов // Материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов. СПб, 2011. С. 389–393.
11. Гвоздев В.Н., Чупка Э.И. Исследование начального акта окисления лигнина и его модельных соединений // Химия природных соединений. 1981. №4. С. 92–96.
12. Korošec R.C., Lavrič B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P. Thermogravimetry as a possible tool for determining modification degree of thermally treated Norway spruce wood // J. Therm. Anal. Calorim. 2009. Vol. 98. Pp. 189–195. DOI: 10.1007/s10973-009-0374-z.
13. Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D., Lasnier J.-M., Ham-Pichavant F., Cansell F. Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass // Biomass Bioenergy. 2011. Vol. 35(1). Pp. 298–307. DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.
14. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Иванов И.П., Павленко Н.М., Чесноков Н.В. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры осины // Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 53–64. DOI: 10.14258/jcprgm.2017042018.
15. Базарнова Н.Г., Карпова Е.В., Катраков И.Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных: учебное пособие. Барнаул, 2002. 160 с.
16. Ceylan O., Van Landuyt L., Rahier H., De Clerck K. The effect of water immersion on the thermal degradation of cotton fibers // Journal of Cellulose. 2013. Vol. 20. Pp. 1603–1612.
17. De Rosa I.M., Kenny J.M., Puglia D., Santulli C., Sarasini F. Morphological, Thermal and Mechanical Characterization of Okra (*Abelmoschus esculentus*) Fibres as Potential Reinforcement in Polymer Composites // Composites Science and Technology. 2010. Vol. 70. Pp. 116–122. DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.09.013.

18. Сазанов Ю.Н., Попова Е.Н., Сумерский И.В., Мокеев М.В., Куликова Е.М., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Крутов С.М., Грибанов А.В. Особенности термохимических превращений гидролизного лигнина // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, вып. 9. С. 1509–1516.
19. López R., Fernández C., Gómez X., Martínez O., Sánchez M.E. Thermogravimetric analysis of lignocellulosic and microalgae biomasses and their blends during combustion // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. Vol. 114. Pp. 295–305. DOI: 10.1007/s10973-012-2843-z.5.
20. d'Almeida A.L.F.S., Barreto D.W., Calado V., d'Almeida J.R.M. Thermal analysis of less common lignocellulose fibers // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2008. Vol. 91. Pp. 405–408.

*Поступила в редакцию 11 октября 2018 г.*

*После переработки 14 января 2019 г.*

*Принята к публикации 22 января 2019 г.*

**Для цитирования:** Логинова В.А., Чешкова А.В., Захарова И.М., Койфман О.И. Термические характеристики модифицированных нетканых материалов на основе котонина льна // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 27–34. DOI: 10.14258/jcprm.2019024529.

*Loginova V.A., Cheshkova A.V.\*, Zakharova I.M., Koyfman O.I.* THERMAL CHARACTERISTICS OF MODIFIED NONWOVEN MATERIALS BASED ON COTONIN FLAX

*Ivanovo State University of Chemical Technology, pr. Sheremetevsky, 7, Ivanovo, 15300 (Russia),  
e-mail: a\_cheshkova@mail.ru*

The ability of a material not to change its properties when heated is an important characteristic of nonwoven and fibrous polymeric materials (VPM). The interaction of binder components, flax cellulose and non-cellulose impurities will largely determine their properties, including resistance to thermal oxidation. In this paper were used as objects of research cotton linen, samples of purified cellulose, extracted lignin, cotton fiber based on cotton linen, impregnated with polymer binders.

Enzyme-modified flax is obtained by effective fibrillation due to the selective hydrolysis of pectins and hemicelluloses, while structure-forming lignin has been preserved. The formation of VPM was performed by impregnation of undirected fibers located in the canvas with a binder based on 50% polyvinyl acetate emulsion and cyclic PA-6 oligomers (polymerization degree 6–11).

Fiber-polymer materials based on cottonin- flax with various types of binders were obtained, their thermal properties were studied on the Synchronous Thermal Analyzer – STA 449 F3 Jupiter®. Resistance to burning was evaluated according to standard 12.4.184. The effect of the introduction of natural aluminosilicates on the thermal properties of fibrous-polymeric materials has been studied. It was revealed that fibrous-polymeric materials with the inclusion aluminosilicate (from Malostupino) have low burnability.

*Keywords:* fibrous polymeric material, thermal oxidation, cellulose, lignin, cottonin (cotton-like fiber), flax, aluminosilicate.

---

\* Corresponding author.

**References**

1. Fengel D., Vegener G. *Drevesina (khimiya, ul'trastruktura, reaktzii)*. [Wood (chemistry, ultrastructure, reactions)]. Moskva, 1988, 512 p. (in Russ.).
2. Cheshkova A.V., Loginova V.A., Burov A.V., Anikina Ye.N. 7-ya Vserossiyskaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya «*Ekologicheskiye problemy promyshlennykh gorodov*». [7th All-Russian Scientific and Practical Conference "Environmental problems of industrial cities"]. Saratov, 2015, vol. 2, pp. 303–305. (in Russ.).
3. Shorygina N.N., Reznikov V.M., Yelkin V.V. *Reaktivnaya sposobnost' lignina*. [Reactivity of lignin]. Moscow, 1976, 368 p. (in Russ.).
4. Kostochko A.V., Shipina O.T., Valishina Z.T., Garayeva M.R., Aleksandrov A.A. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2010, no. 9, pp. 267–275. (in Russ.).
5. Hatakeyama H., Hatakeyama T. *Adv. Polym. Sci.*, 2010, vol. 232, pp. 1–63.
6. Mikhaylin Yu.A. *Konstruktivnyye polimernyye kompozitsionnyye materialy*. [Structural polymer composites]. St. Petersburg, 2008, 820 p. (in Russ.).
7. Ryzhenkov A.V. *Internet-zhurnal «Naukovedeniye»*, 2015, vol. 7, no. 6. URL: <https://naukovedenie.ru/PDF/137TVN615.pdf>. DOI: 10.15862/137TVN615. (in Russ.).
8. Kurdenkova A.V., Shustov Yu.S., Davydov A.F. *Nauchno-metodicheskii elektronnyy zhurnal «Kontsept»*, 2016, vol. 3, pp. 26–30. URL: <http://e-koncept.ru/2016/56017.htm>. (in Russ.).
9. Yefryushin D.D., Kon'shin V.V., Poteshkina O.O., Shutkina D.A. *V Mezhdunarodnaya konferentsiya-shkola po khimicheskoy tekhnologii*. [V International Conference-School on Chemical Technology]. Volgograd, 2016, pp. 398–400. (in Russ.).
10. Khizhnyak K.V., Krutov S.M. *Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii molodykh uchenykh i spetsialistov*. [Materials of the International scientific and technical conference of young scientists and specialists]. St. Petersburg, 2011, pp. 389–393. (in Russ.).
11. Gvozdev V.N., Chupka E.I. *Khimiya prirodnikh soyedineniy*, 1981, no. 4, pp. 92–96. (in Russ.).
12. Korošec R.C., Lavrič B., Rep G., Pohleven F., Bukovec P. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2009, vol. 98, pp. 189–195, DOI: 10.1007/s10973-009-0374-z.
13. Carrier M., Loppinet-Serani A., Denux D., Lasnier J-M., Ham-Pichavant F., Cansell F. *Biomass Bioenergy*, 2011, vol. 35(1), pp. 298–307, DOI: 10.1016/j.biombioe.2010.08.067.
14. Mikova N.M., Fetisova O.Yu., Ivanov I.P., Pavlenko N.M., Chesnokov N.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 4, pp. 53–64, DOI: 10.14258/jcprm.2017042018. (in Russ.).
15. Bazarnova N.G., Karpova Ye.V., Katrakov I.B. i dr. *Metody issledovaniya drevesiny i yeye proizvodnykh: ucheb-noye posobiye*. [Methods of study of wood and its derivatives: a textbook]. Barnaul, 2002, 160 p. (in Russ.).
16. Ceylan O., Van Landuyt L., Rahier H., De Clerck K. *Journal of Cellulose*, 2013, vol. 20, pp. 1603–1612.
17. De Rosa I.M., Kenny J.M., Puglia D., Santulli C., Sarasini F. *Composites Science and Technology*, 2010, vol. 70, pp. 116–122, DOI: 10.1016/j.compscitech.2009.09.013.
18. Sazanov Yu.N., Popova Ye.N., Sumerskiy I.V., Mokeyev M.V., Kulikova Ye.M., Litvinova L.S., Kevev Ye.Ye., Krutov S.M., Gribanov A.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2010, vol. 83, no. 9, pp. 1509–1516. (in Russ.).
19. López R., Fernández C., Gómez X., Martínez O., Sánchez M.E. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2013, vol. 114, pp. 295–305, DOI: 10.1007/s10973-012-2843-z.5.
20. d'Almeida A.L.F.S., Barreto D.W., Calado V., d'Almeida J.R.M. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, vol. 91, pp. 405–408.

Received October 11, 2018

Revised January 14, 2019

Accepted January 22, 2019

**For citing:** Loginova V.A., Cheshkova A.V., Zakharova I.M., Koyfman O.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 27–34. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2019024529.