УДК 677.027.11.488

НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕРМЕНТАТИВНОГО КАТАЛИЗА ПРИ ПОДГОТОВКЕ И БЕЛЕНИИ ЛЬНЯНЫХ ТКАНЕЙ*

О.В. ЛЕПИЛОВА, С.В. АЛЕЕВА, С.А. КОКШАРОВ

(Институт химии растворов РАН, г. Иваново)

Главной задачей подготовки тканых льняных полотен является достижение требуемого уровня их капиллярности и белизны, а также некоторых специальных свойств, в частности снижения жесткости. Цель работы заключалась в технологическом обосновании рациональных вариантов сочетания ферментативных и химических методов обработки ткани в альтернативу экологически опасному способу гипохлоритно-пероксидного беления.

На рис. 1 представлены результаты анализа содержания примесей (G, масс.%) в суровой ткани, полученной из ровницы после традиционного режима окислительной варки, где 1 – крахмальная шлихта, 2 – гемицеллюлозы, 3 – лигнин, 4 – пектиновые вещества, 5 – белки, 6 – воска, 7 – зольные вещества. Полученные данные позволяют конкретизировать основные направления использования ферментативных воздействий и состав применяемых биокомпозиций для комплексного расщепления полимерных спутников целлюлозы.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 06-08-00600-а.

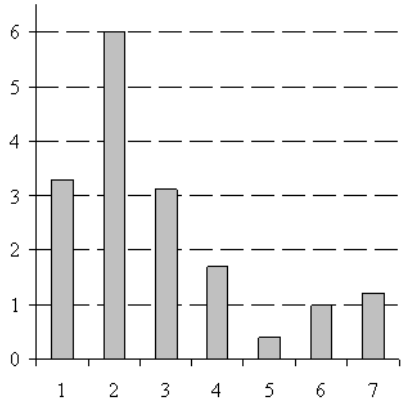


Рис. 1

Как видно, основная часть примесей приходится на гемицеллюлозные соединения и крахмальную шлихту. При этом если полимеры крахмала необходимо удалить максимально полно во избежание непроизводительного расходования окислителей при белении полотна, то гемицеллюлозы целесообразно сохранять, поскольку их разветвленные структуры, ориентированные вдоль макромолекулярных цепей целлюлозы в межфибриллярных и межклеточных пространствах, придают волокну аморфность, подвижность и гибкость, что отражается на капиллярных и упруго-эластических свойствах ткани.

К числу подлежащих удалению примесей относятся также пектиновые соединения, являющиеся клеящей основой связующих веществ между элементарными волокнами и остатков паренхимных тканей на поверхности льняных комплексов – инкрустов.

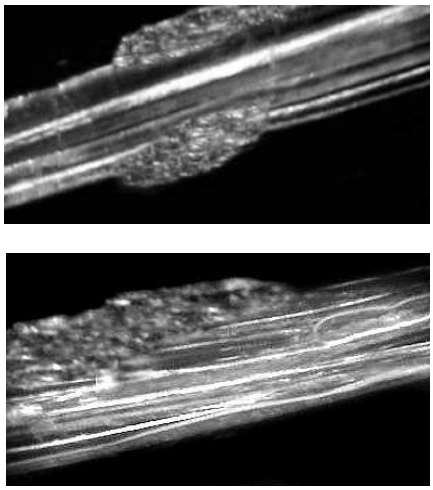


Рис. 2

На рис. 2 представлены микроснимки комплексных волокон, выделенных из утолщенных участков уточных нитей суровой льняной ткани, не подвергавшихся шлихтованию. Наличие на поверхности комплексов фрагментарных отложений свидетельствует о неполном расщеплении инкрустирующих образований при обычных методах подготовки волокна к прядению, что согласуется с данными [1], [2] о трудностях разрушения поверхностного слоя примесей химическими реагентами и связанной с этим неоднородностью свойств получаемой пряжи.

Основная проблема при белении тканых полотен заключается в обеспечении деструкции лигнина и обесцвечивания его хромофорных структур. Эти задачи традиционно решаются с использованием хлорсодержащих отбеливателей, однако их применение не удовлетворяет современным экологическим требованиям к технологическим процессам и характеристикам готовой продукции.

В ранее проведенных исследованиях химических превращений лигнина под действием восстановителей [3] установлено протекание процесса гидрирования карбонильных групп, что сопровождается дестабилизацией и разрывом примыкающей эфирной связи между фенилпропановыми звеньями полимера. Образующееся при этом дополнительное количество структурных фрагментов в свободной фенольной форме повышает эффективность последующей деструкции хромофорных структур лигнина пероксидом водорода. Показано, что функции восстановителей могут выполнять растворы альдопиранозных соединений, среди которых наибольшую редуцирующую способность проявляют ксилоза, галактоза, галактуроновая кислота и β-глюкоза. Результаты этих исследований позволяют предполагать, что генерацию эффективно действующих редуцирующих сахаров можно обеспечить при целенаправленном ферментативном разрушении удаляемых из льняного волокна полиуглеводных примесей.

Следует заметить, что для извлечения полимерных соединений из волокна достаточно использовать деполимеризующие ферменты эндогенного действия, то есть разрушающие макромолекулы на олигомерные остатки, удаляемые при промывке ткани с помощью моющих средств вместе с жировосковыми примесями. В частности, эффективную деструкцию полимеров крахмала обеспечивает фермент эндогликогеназа (эндоГЛЮ) или α-амилаза. Для пектиновых веществ основным деполимеризующим ферментом является эндополигалактуроназа (эндоПГ) или пектиназа. Но в случае отечественного льняного сырья, содержащего высокометоксилированые полиуронидные соединения [4], эндоПГ работает только в присутствии фермента пектинэстераза (ПЭ), обеспечивающего предварительное отщепление метоксильных группировок.

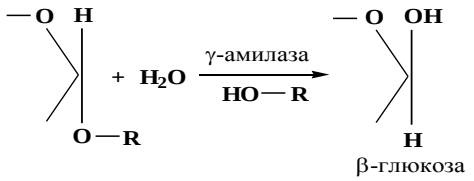
В табл. 1 продемонстрировано влияние обработок препаратами гомогенизированных ферментов фирмы ICN на свойства льняной ткани арт.07103 из ассортимента ОАО "Яковлевский льнокомбинат". В лабораторном эксперименте энзимная обработка, осуществляемая при 50°С в течение 40 мин, с учетом результатов работы [3], дополнена 20-минутным запариванием для термоактивации продуктов деструкции полиуглеводов и повышения их редуцирующей способности. Эффективность биообработки сопоставлена с результатами воздействия щавелевой кислоты с выдержкой мокроотжатой ткани в течение 120 мин.

Таблица 1

Катализатор	Удаление крахмала, %	Капиллярность по основе, мм за 30 мин	Белизна, %
щавелевая кислота	67	56	45,2
эндоГЛЮ	87	54	45,0
эндоГЛЮ + (ПЭ + эндоПГ)	90	84	45,1
эндоГЛЮ + (ПЭ + эндоПГ) + экзоГЛЮ	91	86	49,8
эндоГЛЮ + (ПЭ + эндоПГ) + экзоПГ	92	86	51,4
эндоГЛЮ + (ПЭ + эндоПГ) + (экзоГАЛ+ экзоКСИ)	92	84	53,5
эндоГЛЮ + (ПЭ + эндоПГ) + экзоГЛЮ + + экзоПГ + (экзоГАЛ+ экзоКСИ)	92	87	57,6

Из данных табл. 1 видно, что воздействие эндогликогеназы обеспечивает эффективную расшлихтовку ткани, и удаление крахмала в 1,3 раза превышает результат обработки щавелевой кислотой. Дополнительное введение пектолитических ферментов, обеспечивающих расщепление клеящих полиуронидных соединений, способствует повышению показателя капиллярности в 1,56 раза. Однако в этих случаях степень белизны не изменяется. Очевидно, продукты деструкции полимеров крахмала и пектиновых веществ эндогенными ферментами, хотя и проявляют редуцирующие свойства, но в силу значительных размеров не обладают достаточной подвижностью для проникновения в сетчатые структуры лигнина и обеспечения протекания редокс-процессов. Для химических превращений лигнина необходима генерация низкомолекулярных сахаров с использованием экзогенных ферментов, то есть воздействующих на концевые участки полимерных цепей с отщеплением ди- или мономерных звеньев.

С этой целью для повышения глубины деструкции полимеров крахмала можно использовать фермент экзогликогеназа (экзоГЛЮ), известный под тривиальным названием γ-амилаза. Его действие сопровождается образованием β-глюкозы вследствие обращения (инверсии) конформации гидролизуемой глюкозидной связи у первого углеродного атома:



Использование в мультиэнзимной композиции ферментов экзополигалактуроназы (экзоПГ), галактозидазы (экзоГАЛ) и ксилозидазы (экзоКСИ) позволяет обеспечить накопление в редуцирующей системе соответственно мономеров галактуроновой кислоты, галактозы и ксилозы. Причем в отсутствии эндогенных ферментов галактаназы и ксиланазы не происходит деструкции гемицеллюлозных соединений. Ферменты экзоГАЛ и экзоКСИ способны лишь незначительно укоротить полимерные цепи галактанов и ксиланов на доступных для них концевых участках. Вместе с тем основное их действие проявляется в разрушении боковых ответвлений полиуронидных соединений, состоящих, как известно, из звеньев нейтральных сахаров.

Результаты табл. 1 отражают вклад каждого вида экзогенных ферментов в обеспечение гидрирования ауксохромных карбонильных группировок лигнина, что приводит к снижению его цветности и увеличению белизны волокна. Комплексная мультиэнзимная композиция позволяет повысить степень белизны ткани на 12,4 % и, благодаря частичной деполимеризации лигнина, обеспечить последующее ее добеливание пероксидом водорода без использования гипохлоритных обработок, что подтверждают результаты проведенной в условиях ОАО "Вологодский текстиль" производственной апробации способа сокращенной ферментативно-пероксидной подготовки льняных тканей в сравнении с традиционным режимом гипохлоритно-перекисного беления. Технологические параметры обработок и схемы подготовки льняных полотен по существующему режиму химической обработки (а) и разработанному ферментативно-пероксидному способу (б) представлены на рис. 3.

Рис. 3

Совокупность приведенных в табл. 2 экспериментальных данных для серого льняного полотна арт. 584 позволяет оценить эффективность замены стадии расшлихтовки ткани щавелевой кислотой на энзимную обработку. Согласующееся с результатами лабораторных испытаний увеличение степени удаления шлихты (в 1,53 раза) и пектинов после ферментативной обработки обусловливает повышение гидрофильных свойств ткани. Зафиксированное снижение содержания лигнина связано с повышением растворимости полимера в серной кислоте по методике его гравиметрического анализа.

Таблица 2

Наименование показателя	Качество подготовки льняных тканей по сопоставляемым технологическим вариантам			
	арт. 584		арт. 590	
	расшлихтовка щавелевой кислотой	фермента-тивная обработка	гипохлоритно-пероксидное беление	ферментативно-пероксидное беление
Удаление крахмала, %	60	92	65	98
Содержание лигнина, масс.%	3,1	2,9	0,28	0,20
Капиллярность по основе, мм за 30 мин	62	83	90	92
Белизна, %	46,8	59,1	84,5	85,5
Жесткость ткани, мкН·см^2	173	145	150	111
Разрывная нагрузка, Н: - по основе - по утку	 91 90	 92 89	 82 77	 84 78
Разрывное удлинение, мм: - по основе - по утку	 13 12	 14 12	 6 10	 10 12

Вместе с тем повышение реакционной способности деструктированного лигнина ускоряет его взаимодействие с пероксидом водорода, что обусловливает целесообразность увеличения его концентрации на первой стадии беления в 1,2…1,45 раза относительно ходового режима при сокращении длительности запаривания в 1,5 раза. Необходимый уровень белизны ткани арт. 590 достигается при исключении стадий гипохлоритного беления, что в совокупности с сокращением продолжительности первой стадии обработки обеспечивает уменьшение общей длительности процесса в 2,4 раза. При этом капиллярность отбеленного полотна увеличена в 1,13 раза, жесткость ткани понижена в 1,35 раза, улучшены ее прочностные характеристики: снижение разрывной нагрузки относительно суровья уменьшено в 3,3 раза при повышении разрывного удлинения в 1,4 раза.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально обоснованы состав мультиэнзимного препарата и условия его применения для комплексного расщепления крахмальной шлихты, пектиновых веществ и лигнина при подготовке тканых льняных полотен.

2. Предложен и апробирован в производстве способ ферментативно-пероксидного беления льняных тканей, обеспечивающий повышение потребительских свойств продукции в сравнении с классическим режимом гипохлоритно-перекисного беления при сокращении в 2,4 раза длительности процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ossola M., Galante Y.M.* Scouring of flax rove with aid of enzymes // Enzyme and Microbial Technology. – Vol. 34, 2004. P. 177…186.

2. *Kashayp R. et al.* Degumming of buel (Grewia optiva) bast fibres by pectinolytic enzyme from Bacillus sp. DT7 // Biotechnology Letters. – Vol. 23, 2001. P.1297…1301.

3. *Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А.* // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2007, Т.50, вып.7. С. 71…74.

4. *Алеева С.В.* Спектофотометрический анализ степени метоксилирования полиуроновых соединений льняного волокна // В сб.: Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы. – Иваново: ИГТА, 2007. С. 127…132.

Рекомендована научно-техническим семинаром ИХР РАН. Поступила 06.04.09.