

БИОМОДИФИКАЦИЯ ЛЬНОВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ПРОПИТКИ ЖИДКИМ СВЯЗУЮЩИМ*

BIOMODIFICATION OF FLAX FIBER FILLER FOR IMPREGNATION WITH LIQUID BINDER

Е.Н. КАЛИНИН¹, С.В. ЕРШОВ¹, С.А. КОКШАРОВ², О.В. ЛЕПИЛОВА²

E.N. KALININ¹, S.V. ERSHOV¹, S.A. KOKSHAROV², O.V. LEPILOVA²

¹Ивановский государственный политехнический университет,

²Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново)

¹Ivanovo State Polytechnic University,

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo)

E-mail: enkalini@gmail.com

Актуален поиск путей снижения пористости армированных полимерных композитов. Использование гибридного наполнителя с натуральными волокнистыми материалами требует новых решений для повышения их сродства к полимерному связующему и заполнения внутриволокнистой капиллярной системы. Цель исследования состоит в обосновании состава полиферментной композиции для биоподготовки льняного волокна к использованию в двухстадийных процессах формования с предварительной пропиткой волокнистых слоев жидкой смолой с низкой вязкостью. Сопоставлено влияние двух коммерческих биопрепаратов, содержащих β -маннаназу. Оценена эффективность их усиления добавками гомогенных ферментов, селективно расщепляющих полимеры углеводов-белкового комплекса связующих веществ в структуре льняного волокна. Свойства ферментов оценены с применением физико-химических методов анализа их каталитической активности и прочности адсорбционного связывания на целлюлозном субстрате, а также метода динамического рассеяния света для измерения размера глобул. Изменение свойств льняных материалов оценено с использованием методов последовательной экстракции и спектроскопического анализа полимерного состава, а также сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции-десорбции паров азота для оценки состояния поверхности и поровой системы волокна. Изменение сродства волокна к неполярной жидкости моделировали по скорости смачивания и равновесному поглощению дизельного топлива. Получены корреляционные соотношения для описания влияния массовой доли нецеллюлозных полисахаридов на доступность поровой структуры льняного наполнителя для неполярных жидкофазных систем. Обоснована эффективность модификации льняного волокна прочно адсорбирующимися целюлазами для увеличения шероховатости поверхности волокна и повышения скорости смачивания.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-43-370007 р_а_ Ивановская область: «Развитие научных основ прогнозирования функциональных и конструкционных параметров синтезируемых полимерных волокнистых композитных систем». Использовано оборудование ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

The search of ways to reduce the porosity of reinforced polymer composites is actual. The use of hybrid filler with natural fibrous materials requires new solutions to increase their affinity to the polymer binder and fill the intra-fiber capillary system. The purpose of the study is to substantiate the composition of a poly-enzyme composition for the biomodification of flax fiber to use in two stage formation processes with pre-impregnation of fibrous layers with a liquid resin having low viscosity. The effect of two commercial biopreparations containing β -mannanase was compared. The effectiveness of their enhancement by additives of homogeneous enzymes selectively cleaving polymers of the protein-carbohydrate complex in the structure of flax fiber is evaluated. The properties of the enzymes were evaluated using physico-chemical methods to analyzing their catalytic activity and strength of adsorption binding on a cellulose substrate, and also dynamic light scattering method to measure the globule size. The change in the properties of linen materials was evaluated using the sequential extraction and spectroscopic analysis of the polymer composition, as well as scanning electron microscopy and low-temperature adsorption-desorption of nitrogen vapor to assess the surface condition and fiber pore system. The change in the fiber affinity to a nonpolar liquid was modeled by the wetting rate and the equal absorption of diesel fuel. Correlation relations were obtained to describe influence of non-cellulose polysaccharides weight fraction to the availability of the flax filler porous structure for nonpolar liquid-phase systems. The efficiency of modification by tightly adsorbed cellulases was proved to increase the roughness of the fiber surface and the wetting rate.

Ключевые слова: льноволокнистые материалы, биомодификация, пористость, пектин, гемицеллюлозы, массовая доля, дизельное топливо, сорбция.

Keywords: flax fiber materials, biomodification, porosity, pectin, hemicelluloses, weight fraction, diesel oil, sorption.

В технологии армированных полимерных композитов на протяжении многих лет одним из проблемных вопросов остается пористость материалов и ее пагубное влияние на механические свойства изделий [1]. Под этим термином понимается образование пустот (voids), не заполненных связующим. В наибольшей степени это проявляется при получении заготовок сложных форм с применением углеродного волокна, отличающегося повышенной жесткостью [2]. При величине пористости углепластика 3–4% прочность при межслоевом сдвиге снижается в 2 раза [3].

Одним из путей снижения ограничений на кривизну получаемых деталей является применение гибридных наполнителей с варьируемой последовательностью укладки волокнистых слоев [4]. Перспективно создание гибридных композитов с заменой части синтетического наполнителя разнообразными видами более гибких натураль-

ных волокон [5]. Однако при этом возникают сложности с равномерностью адгезии полимерного связующего одновременно к волокнистым компонентам с разными гидрофильно-гидрофобными свойствами, а также с наличием в натуральном наполнителе внутренней капиллярно-пористой системы [6]. Последнее обуславливает известные проблемы водопоглощения биокomпозиционных материалов, которые проявляются в размерной нестабильности и преждевременном старении изделий [7].

Для устранения указанных недостатков применяют варианты специальной подготовки натуральных армирующих наполнителей, например, используя методы их гидрофобизации либо фибриллирования волокон при вымачивании в растворе щелочи [8]. Обработка щелочью способствует также удалению гидрофильных спутников целлюлозы, но может вызывать и критическое повреждение волокна [9].

Настоящее исследование базируется на сведениях о передовых методах снижения пористости композиционных материалов, а также подготовки лубоволокнистого сырья, обеспечивающих его использование в композиции с синтетическими волокнистыми наполнителями. В частности, прорывные методы биохимической модификации волокна позволяют реализовать пространственно локализованную деструкцию полимерных спутников льняной целлюлозы без ее повреждения [10], регулируемо изменять жесткость материала без снижения показателей прочности [11], [12].

Для уменьшения водопоглощения натуральных волокон и пористости композитов рекомендуются двухстадийные способы формования с использованием разных типов связующего. Предварительное проведение пропитки или 3D-печати жидкой смолой с низкой вязкостью обеспечивает заполнение межволоконных пустот и микропоровых пространств натурального волокна, а также фиксацию слоев наполнителя перед обработкой матричной смолой [6], [13], [14]. Внедряемые в волокно полимерные композиции могут обеспечить равномерное введение в структуру композита нанодисперсных упрочняющих наполнителей [15], а также создание развитого межфазного слоя в результате образования с основным адгезивом высоко-разветвленных графт-сополимеров, что способствует повышению формоустойчивости изделия [16].

Необходимый уровень вязкости связующего для предварительной пропитки армирующего материала часто достигается с применением неполярных разбавителей, которые плохо смачивают натуральные, в частности льняные, волокна. Поглощительные свойства пористых материалов можно характеризовать по факторам, определяющим высоту поднятия жидкости в капиллярах (h) по формуле Борели-Жюрена:

$$h = 2\sigma \cos\Theta / r(\rho - \rho_0)g, \quad (1)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости; Θ – угол смачивания стенки капилляра; r – радиус капилляра;

ρ и ρ_0 – плотность жидкости и газовой фазы над нею; g – ускорение свободного падения.

Согласно уравнению Пуазейля для движения жидкости в капилляре круглого сечения скорость переноса жидкости (Q) пропорциональна перепаду давления (Δp) на единицу длины капилляра (L) и четвертой степени его диаметра (D) и обратно пропорциональна коэффициенту динамической вязкости жидкости (η , Па·с):

$$Q = \pi D^4 \Delta p / 128 \eta L. \quad (2)$$

Из (2) можно выразить сопротивление движению жидкости в капилляре (X):

$$X = 8\eta L / \pi r^4. \quad (3)$$

Уравнения (1) – (3) позволяют определить основные задачи биомодифицирования льняных наполнителей для заполнения структуры маловязкими жидкостями. Эффективность может быть повышена при увеличении диаметра мезопоровых пространств в клеточной стенке волокна и снижении величины Θ .

Цель исследования состояла в выявлении закономерностей «состав-свойство» для дифференциации влияния полимерных компонентов льноволокнистого материала на поглощение модельной неполярной жидкости и в обосновании состава полиферментной композиции для селективного воздействия на биополимерную систему льняного волокна при подготовке к использованию в гибридном армирующем наполнителе композиционных материалов.

Материалы и методы

Использованы образцы механически выделенного луба и стланцевого трепаного волокна, полученные из стеблей селекционного сорта льна-долгунца «Ленок», выращенного на опытных полях ВНИИ льна (г. Торжок, Тверская обл.).

Моделью неполярного разбавителя смолы служит дизельное топливо (ДТ), содержащее смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, с показателями (25 °С): кинематическая вязкость 8,87 мм²/с; плотность 0,835 г/см³.

Для биомодификации льняного волокна применены коммерческие ферментные

препараты Фекорд 2015-Б (Фермент, Беларусь), Mannase и Xylanase SBE-XY20 (Sunson Group, China), а также гомогенные ферменты pectinase P4716, β -Galactosidase и Alcalase 2.4L (Sigma, США).

Активность β -маннаназы определяли по образованию сахаров при гидролизе 0,5% гидроколлоида камеди рожкового дерева (E 410) [17]. Для анализа галактаназной, ксиланазной, протеазной и эндополигалактуроназной активности использовали тестовые субстраты галактана, ксилана, казеината натрия и полигалактуроновой кислоты [18]. Сорбционные свойства ферментов оценивали по связыванию белка на микрокристаллической целлюлозе [12]. Размер глобулы ферментов определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS.

Биомодификацию волокна осуществляли растворами биопрепаратов с уровнем pH 5,5 при 40...45 °C в течение 40 мин.

Полимерный состав волокна анализировали путем последовательной экстракции компонентов и фотометрического анализа их окрашенных комплексов с о-толуидином согласно [19]. Пектин извлекали 1% раствором лимоннокислого аммония, гемицеллюлозы – 2% HCl.

Состояние поверхности и поровой системы волокна исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Quattro S) и низкотемператур-

ной адсорбции-десорбции паров азота (газовый анализатор Nova Series 1200e).

Для оценки смачиваемости волокнистого материала адаптировали стандартный метод определения капиллярности медицинской (в т.ч. льняной) ваты (ГОСТ 5556-81). Стеклообразную трубку наполняли резаным волокном. Один конец вертикально расположенной трубки погружали в поддон с жидкостью и фиксировали высоту столба капиллярного впитывания ДТ по истечении 10 мин (H, мм/10мин).

Равновесное поглощение ДТ (АДТ) определяли при 25 °C в соответствии с методом оценки статической сорбции нефтепродуктов (ТУ 2164-001-230743353-97).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены СЭМ-изображение лубяного пучка в структуре трепанного льняного волокна (а) и модель дислокации полимеров в клеточной стенке элементарного волокна (б). Льняные волокна в пучке не только склеены между собой, но и окружены поверхностным слоем инкрустов – остатков паренхимных тканей стебля. Межклеточные связующие вещества и инкрусты являются аморфными образованиями с взаимно ортогональной ориентацией полимерных компонентов углевод-белкового комплекса. Аналогичное строение характерно и для межфибрилярного матрикса клеточной стенки.

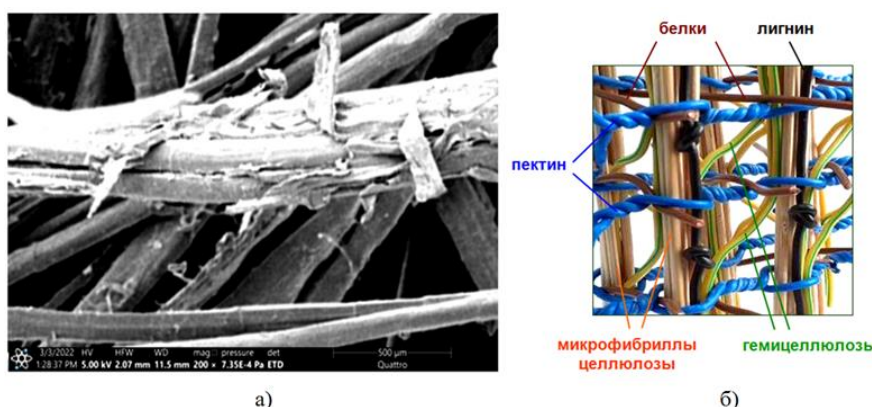


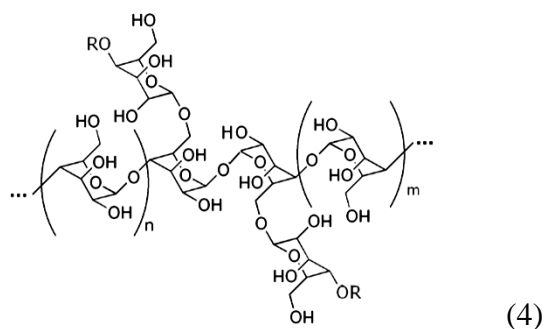
Рис. 1

В направлении целлюлозных фибрилл ориентированы макромолекулы гемицеллюлоз, которые переходят от одного целлюлозного пучка к другому, заполняя

межфибрилярное пространство. Скрепление микрофибрилл обеспечивается благодаря их поперечному переплетению макромолекулами пектинов, которые соединя-

ются между собой мостиками с участием кальций-пектатной формы галактуронатных звеньев. Трехмерная структура углевод-белкового комплекса фиксируется точечными взаимодействиями между карбоксильными группами пектинов и аминогруппами ортогонально расположенных макромолекул протеинов.

Среди полимерных спутников целлюлозы наибольшая массовая доля приходится на гемицеллюлозы. В инкрустах и межклетниках они представлены макромолекулами разветвленных β -глюканов на основе глюкоманнанов и галактоманнанов:



Разнонаправленное расположение боковых ответвлений в этих макромолекулах не позволяет им уплотняться при взаимной ориентации в тканевых пучках, что обуславливает аморфность губчатого вещества паренхимы. Однако обилие полярных гидроксильных групп благоприятно лишь для сорбции влаги, но будет препятствовать впитыванию неполярного раствора смолы. Для сопоставления эффективности их расщепления используем два биопрепарата, содержащих в качестве мажорного фермента β -манназу, для которых введены следующие обозначения: **Фек** – Фекорд 2015-Б; **Man** – Mannase.

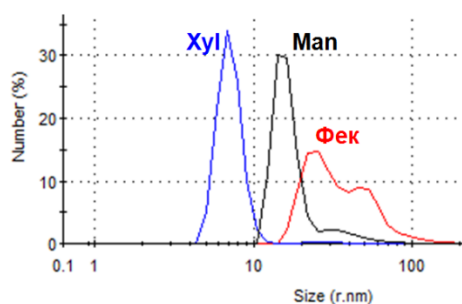


Рис. 2

На рис. 2 сопоставлены результаты измерения размера глобулярных белков в растворах коммерческих биопрепаратов.

Анализ диаграмм проведем в сравнении с зависимостью фракционного распределения относительного числа частиц в растворе препарата Xylanasa SBE-XY20 (**Xyl**). Мода имеет симметричную форму, что свидетельствует, во-первых, об однокомпонентности препарата, во-вторых, о сферичности глобулярных образований макромолекулы фермента. В препарате **Man** содержание β -манназы, формирующей основную моду, преобладает над сопутствующими ферментами. Размер основных фракций составляет 14,5...16,3 нм, следовательно, они способны проникать и функционировать в структуре набухшего льняного волокна, поперечные размеры пор которого при впитывании влаги увеличиваются до 30 нм [12].

Диаграмма препарата **Фек** согласуется с паспортными данными о его полиферментном составе. Основная мода формируется наложением максимумов фракций с размерами 20 и 25 нм. Вторая мода также имеет полифракционный состав с максимумами при 45 и 53 нм. Причем около 50% общего числа частиц могут оказывать лишь периферийное воздействие на элементарные волокна без проникновения в мезопоровые пространства клеточной стенки.

Полагаем, что наиболее крупные фракции **Фек** относятся к присутствующим целлюлазам. Причем их молекулы состоят из двух структурных единиц: каталитического и целлюлозосвязывающего доменов, действие которых проиллюстрировано в [20]. Анализ прочности их адсорбционного связывания показал, что после выдержки с суспензией микрокристаллической целлюлозы уровень активности целлюлаз в растворе снижается на 63%. Согласно [12] такое сочетание размерных и адсорбционных свойств целлюлаз обеспечивает минимальное повреждение волокна, существенно изменяя состояние его поверхности.

Из рис. 1, а следует, что для повышения подвижности микрофибрилл целлюлозы и увеличения диаметра поровых пространств в клеточной стенке волокна требуется деструкция сетчатой структуры пектиновых веществ, являющихся клеящей основой

как в межфибрилярном матриксе, так и в межволоконных и инкрустирующих образованиях. Пектиндеструктурирующие ферменты присутствуют в препаратах **Фек** и **Ман**, о чем свидетельствуют приведенные в

таблице данные изменения содержания в льноволокнистых материалах пектина (**П**) и гемицеллюлоз (**ГЦ**) после проведения биообработки растворами с варьируемым составом биокатализаторов.

Т а б л и ц а 1

Ферментная композиция	Содержание нецеллюлозных полисахаридов в биомодифицированном льняном материале*, масс. %			
	механический луб		трепаное волокно	
	П	ГЦ	П	ГЦ
Исходный субстрат	7,2	20,9	6,5	18,1
Ман	6,7	15,8	6,2	15,2
Фек	4,9	17,2	4,5	16,7
Ман + Фек	3,7	13,9	3	13,5
Ман + pec	2,5	14,5	2,2	15
Ман + pec + gal	2,5	12,8	1,9	11,8
Ман + pec + gal + Xyl	2,5	10,5	1,9	10,0
Ман + Фек + pec + alc	1,5	8,9	0,6	6
Ман + Фек + pec + alc + Xyl	1,5	5,1	0,6	3,2

Подбором концентрации в растворах препаратов **Фек** и **Ман**, а также их композиции достигали одинакового уровня активности β -маннаназы (150 ед./мл). Добавки вспомогательных ферментов дополнительно обеспечивали следующие показатели каталитической активности технологических растворов (ед./мл): pectinase P4716 (**pec**) – 50; β -Galactosidase (**gal**) – 30; Alcalase 2.4L (**alc**) – 20.

Для обоих волокнистых субстратов получены согласующиеся результаты. **Ман** обеспечивает лучшее расщепление гемицеллюлоз, но уступает препарату **Фек** в деструкции пектинов. Усиление **Ман** добавкой **pec** позволяет увеличить степень извлечения пектинов в 9,4...11 раз. Присутствие в растворе ферментов **gal** и **Xyl** обеспечивает дополнительное воздействие на макромолекулы галактана и ксилана в структуре гемицеллюлоз, способствуя тем самым полному удалению слоя инкрустов. Совместное использование препаратов **Фек** и **Ман** благодаря различию размера биокатализаторов позволяет ранжировать структурный уровень воздействия в межволоконных и внутриволоконных образованиях связующих веществ, а максимальное удаление нецеллюлозных полисахаридов достигается при разрушении макромолекул белковых веществ в присутствии **alc**.

На рис. 3 представлены диаграммы распределения по диаметру пор (D) величины внутреннего свободного объема ($V_{П}$) в исходном образце трепаного льноволокна (кривая 1) и после его модификации композицией **Ман + Фек + pec + alc** (кривая 2).

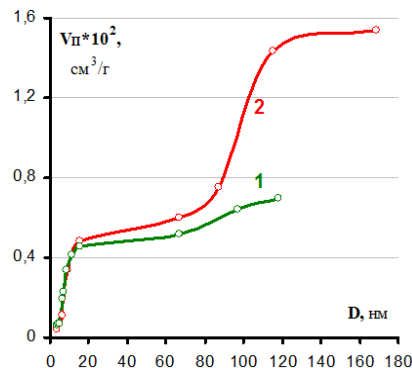


Рис. 3

Анализ поровой структуры льняного волокна по данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота объективно характеризует доступность субстрата для жидкости, не вызывающей его набухания. Две трети свободного объема в исходном волокне приходится на мезопоры внутренних слоев клеточной стенки с диаметром до 15 нм. Очевидно, эта часть поровых пространств малодоступна даже при вакуумных способах пропитки, обеспечивающих удаление защемленного воздуха из

материала. Биомодификация, вероятно, ограничивается зоной первичной клеточной стенки, в которой содержание целлюлозы не превышает 40%, а доля пектиновых веществ составляет около 30 масс.% [11]. Деструкция межфибрилярного матрикса обеспечивает 2-кратное увеличение величины $V_{\text{п}}$, при этом составляющая крупных мезопор возрастает в 4,2 раза. Максимальный размер диаметра пор возрастает со 118 нм до 189 нм.

На рис. 4 результаты анализа равновесной сорбции ДТ полученными образцами льноволокнистых материалов сопоставлены с содержанием нецеллюлозных полисахаридов. Анализ взаимосвязи изменений $A_{\text{дт}}$ с одним из факторов структурной модификации волокнистого материала достаточно условен при абстрагировании от сопутствующих изменений состояния других полимерных компонентов, включая протекание деструкции и формирование поровых пространств в целлюлозной основе клеточной стенки. Тем не менее, по приведенным данным можно судить об основных тенденциях влияния рассматриваемых полимеров на доступность внутренней структуры для неполярной жидкости.

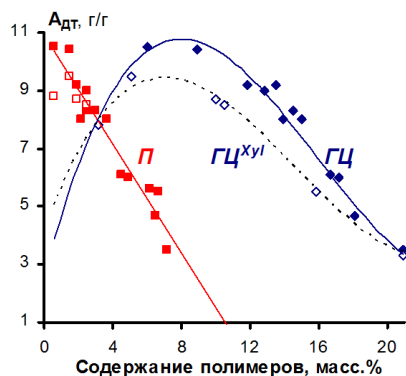


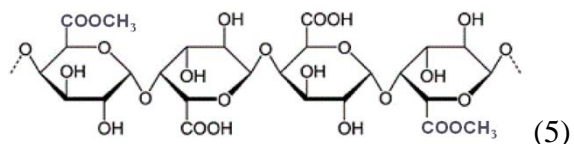
Рис. 4

Можно констатировать, что удаление пектинов оказывает наиболее существенное влияние, что связано с присутствием в значительной части галактуронатных звеньев сильно поляризованной незамещенной карбоксильной группировки:

Гидрофильная природа полиуронидных соединений в одинаковой степени проявляется независимо от зоны структурной дислокации полимера: в инкрустах, в сре-

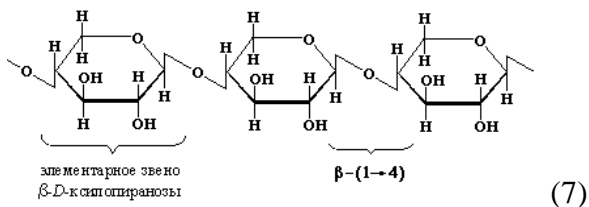
динных пластинках между элементарными волокнами или в клеточной стенке волокна. В связи с этим закономерно, что соотношение параметров $A_{\text{дт}} = f(\Pi)$ с высокой степенью корреляции аппроксимируется линейной зависимостью:

$$A_{\text{дт}} = 10,95 - 0,9423 \cdot \Pi; r = 0,9357. \quad (6)$$

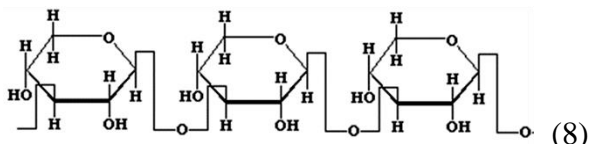


На рис. 4 метками без фона отмечены результаты, полученные для образцов, модифицированных в присутствии добавки **XII**. Воздействие ксиланазы не меняет содержание в волокне пектина и не оказывает принципиального влияния на взаимосвязь $A_{\text{дт}} = f(\Pi)$. Влияние гемицеллюлоз на поглощение ДТ имеет более сложный характер. Аппроксимирующая кривая **ГЦ** построена без учета точек с добавкой **XuI**. Сравнение их положения с соответствующими значениями для вариантов модификации аналогичными ферментными композициями без **XII** показывает, что использование последней снижает содержание **ГЦ**, но вместе с тем уменьшает и величину $A_{\text{дт}}$. При содержании гемицеллюлоз более 10 масс.% эти точки выпадают из графика $A_{\text{дт}} = f(\Pi)$. Данные для образцов, модифицированных композициями с добавкой **XuI**, аппроксимируются кривой **ГЦ^{XuI}**. Примечательно, что при содержании гемицеллюлоз менее 8 масс.% (соответствует массовой доле нейтральных полисахаридных спутников целлюлозы в структуре элементарного волокна) на кривых **ГЦ** и **ГЦ^{XuI}** имеются схожие ниспадающие участки. Наблюдаемому снижению сорбции ДТ имеются закономерные объяснения.

Отличительная особенность строения ксилопиранозного звена в сравнении с глюкопиранозными звеньями гексозанов заключается в отсутствии группировки с первичным гидроксилом:



Известны ксиланы, макромолекулы которых построены из звеньев остатков D-ксилопиранозы, соединенных β-(1→2)-или β-(1→3)-гликозидными связями, с односторонней направленностью вторичных гидроксильных групп:



Это позволяет макромолекулам ксилана ориентироваться вдоль фибрилл целлюлозы, плотно прилегая к ним благодаря образованию множественных водородных связей с участием гидроксильных групп обоих полимеров. При этом на поверхности микрофибрилл целлюлозы формируется слой макромолекул ксилана без наружно ориентированных гидрофильных группировок, что обуславливает проявление растительными целлюлозными материалами липофильных свойств. Следовательно, в отличие от деструкции маннанов, галактанов и β-глюканов в инкрустах, разрушение ксиланов в покровном слое первичной клеточной стенки неминуемо приведет к понижению сродства к органическим неполярным жидкостям.

Математическая интерпретация взаимосвязи $A_{дт} = f(\GammaЦ)$ для представленных на рис. 4 данных имеет вид полинома третьей степени:

$$A_{дт} = 2,5472 + 2,3249 \cdot \GammaЦ - 0,1948 \cdot \GammaЦ^2 + 0,0041 \GammaЦ^3; r = 0,99436. \quad (9)$$

Зависимость демонстрирует интенсивное нарастание сорбции по мере разрушения основной части гемицеллюлоз в составе инкрустов и замедление изменений по мере приближения к показателю $\GammaЦ = 8...10$ мас.%, характеризующему их содержание в структуре элементарного волокна. Линейный член уравнения имеет определяющее влияние при малых значе-

ниях $\GammaЦ$ и демонстрирует важность сохранения ксилана в окружении целлюлозы.

Линейный характер взаимосвязи переменных в уравнении (6) и полиномиальный вид уравнения (9) учтены при разработке модели совместного влияния полимерных компонентов модифицируемого льняного волокна. Получена многопараметровая зависимость:

$$A_{дт} = 10,518 - 0,497\GammaП + 0,0086\GammaЦ - 0,0061\GammaЦ^2; r = 0,981. \quad (10)$$

Высокий уровень коэффициента аппроксимации экспериментальных данных подтверждает адекватность полученной модели. Соотношение множителей в уравнении (10) демонстрирует весомость влияния пектиновых примесей, а сохраняющаяся различие знаков линейного и квадратичного членов, характеризующих влияние гемицеллюлоз, свидетельствует о наличии разноплановой роли примесей данного класса. Причем позитивное и негативное влияния гемицеллюлоз уравновешиваются при $\GammaЦ = 1,2$ мас.%, что соответствует содержанию соединений из группы ксиланов.

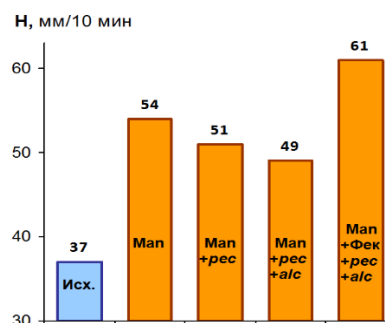


Рис. 5

На рис. 5 продемонстрировано изменение смачиваемости образцов трепаного волокна при изменении состава применяемых полиферментных композиций. Обнаружено, что усиление каталитической активности препарата **Man** добавками пектолитического и протеолитического ферментов сопровождается уменьшением прироста высоты (скорости) капиллярного подъема ДТ. Очевидно, замедление переноса жидкости по поверхности волокнистых фрагментов обусловлено интенсификацией

впитывания ДТ вглубь модифицированного волокнистого материала.

Дополнительный прирост показателя Н обеспечивается при введении в состав композиции препарата **Фек**, характеризующегося, как показано выше, более крупными размерами молекул белковых катализаторов и, что особенно важно, наличием в его составе прочно адсорбирующихся целлюлаз. Каталитический домен таких ферментов осуществляет локализованную деструкцию участка микрофибрил целлюлозы по механизму «множественной атаки» без разрыва связи целлюлозосвязывающего домена с субстратом. На рис. 6 приведено СЭМ-изображение поверхности волокна, модифицированного биокomпозицией с препаратом **Фек**.

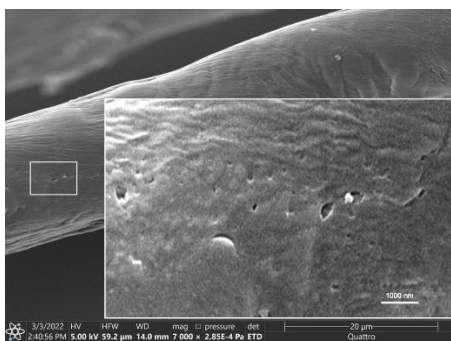


Рис. 6

Как видно, льняной материал освобожден от слоя инкрустирующих примесей и льняные пучки разделены на элементарные волокна. Дополнительное увеличение выделенного участка позволяет различить появление на поверхности волокна большого количества наноразмерных полостей, образующихся в результате действия прочно адсорбирующихся целлюлаз. Повышение шероховатости поверхности способствует увеличению параметра Θ в уравнении (1). Согласно уравнению Венцеля-Дрягина соотношение краевых углов смачивания гладкой Θ и шероховатой Θ_m поверхности регулируется коэффициентом шероховатости f_m , который определяется соотношением величины истинной площади поверхности S_m материала с учетом ее неровностей и значения геометрической поверхности S_g :

$$\cos \Theta_m = f_m \cos \Theta = \frac{S_m}{S_g} \cos \Theta. \quad (10)$$

Полученные результаты позволяют утверждать, что модификация поверхности волокна является весомой составляющей в обеспечении прироста скорости смачивания и величины Δdt .

ВЫВОДЫ

Исходя из сведений о морфологии и полимерном составе поверхностного слоя инкрустов и межклеточных веществ в структуре льняных пучков льняного сырья, в качестве основы полиферментных композиций предложено использовать биопрепараты с мажорным содержанием β -маннаназы. Обосновано комплексное применение маннаназ с размерами глобулы до 20 нм для проникновения в мезопоровую структуру элементарного волокна и свыше 30 нм для биокатализируемого разрушения β -глюканов в зонах межволоконных срединных пластинок и инкрустов. Дополнительное введение в биомодифицирующую композицию пектиназы и протеазы обеспечивает удаление 91...93% пектина и 57...67% гемицеллюлоз, возрастание в 4,2 раза объема крупных мезопор при увеличении максимального диаметра пор со 118 до 189 нм. Обоснована нецелесообразность деструкции ксиланов и необходимость контроля используемых биопрепаратов на отсутствие ксиланазы.

Получены зависимости для описания влияния остаточного содержания пектинов и гемицеллюлоз на сорбционную емкость в отношении дизельного топлива, моделирующую доступность внутреннего объема льноволокнистого наполнителя для пропитки жидким связующим малой вязкости. Достигнут 3-кратный прирост сорбции в сравнении с исходным сырьем. Показана целесообразность присутствия в составе биопрепарата прочно адсорбирующихся целлюлаз для повышения шероховатости поверхности льняного волокна и увеличения в 1,65 раза скорости смачивания льняного волокна неполярной жидкостью.

1. Батраков В.В., Перушенко Р.Ю., Константинов Д.Ю. и др. Влияние режимов формования в автоклаве и структуры пакета на пористость композиционных материалов // Изв. вузов. Российская авионавтика. 2018, 61, № 1. С. 93...97. <https://doi.org/10.3103/S1068799818010142>

2. Reis A., Monticeli F., Neves R. et al. Statistical analysis of creep behavior in thermoset and thermoplastic composites reinforced with carbon and glass fibers // J. Strain. Anal. Eng. Des. 2020, 56, 7. 030932472097663. <https://doi.org/1.1177/0309324720976637>

3. Mallick P.K. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design. – Edit. 3. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA. 2007. 619 p. <https://doi.org/10.1201/9781420005981>

4. Monticeli F., Almeida H.Jr., Neves R.M. et al. On the 3D void formation of hybrid carbon/glass fiber composite laminates: A statistical approach // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2020, 137. 106036. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106036>

5. Sathishkumar T.P., Naveen J., Satheeshkumar S. Hybrid fiber reinforced polymer composites - review // J. Reinf. Plast. Compos. 2014, 33, 5. P. 454...471. <https://doi.org/10.1177/0731684413516393>

6. Nam G., Wu N., Okubo K. et al. Effect of natural fiber reinforced polypropylene composite using resin impregnation // Agricultural Sci. 2014, 5, 13. P. 1338...1343. <https://doi.org/10.4236/as.2014.513143>

7. Hong C.K., Hwang I., Kim N. et al. Mechanical properties of silanized jute-polypropylene composites // J. Ind. Eng. Chem. 2008, 14. P. 71...76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2007.07.002>

8. Akil H.M., Omar M.F., Mazuki A.A. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review // Mater. Des. 2011, 32, 8–9. P. 4107...4121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.008>

9. Ichazo M.N., Albano C., Gonzalez J. et al. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties // Compos. Struct. 2001, 54. P. 207...214. [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8223\(01\)00089-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8223(01)00089-7)

10. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning // Autex Res. J. 2015, 15, 3. 215...225. <http://dx.doi.org/10.1515/aut-2015-0003>

11. Koksharov S.A., Bikbulatova A.A., Kornilova N.L. et al. Justification of an approach to cellulases application in enzymatic softening of linen fabrics and clothing // Text. Res. J. 2022, 92, 21–22. P. 4208... 4229. <http://dx.doi.org/10.1177/00405175221101018>

12. Aleeva S.B., Lepilova O.B. и др. Ферментативная умягчающая обработка льняных изделий: Воздействие целлюлаз в структуре набухшего волокна // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2022, № 5. С. 126...134. http://dx.doi.org/10.47367/0021-3497_2022_5_126

13. Roy A. Fabrication of chemically modified jute fabric and nonwoven wet-laid glass fiber reinforced polycaprolactone composite // JTSFT. 2020, 5, 1. 602. <http://dx.doi.org/10.33552/JTSFT.2020.05.000602>

14. Terekhov I.V., Chistyakov E.M. Binders used for the manufacturing of composite materials by liquid composite molding // Polymers. 2022, 14, 1. 87. <https://doi.org/10.3390/polym14010087>

15. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Корнилова Н.Л. и др. Модифицирование межфазного слоя армированных полимерных композитов нанодисперсным диоксидом кремния // Перспективные материалы. 2021. № 4. С. 37...55. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-4-37-55>

16. Корнилова Н.Л., Бикбулатова А.А. и др. Формирование графт-сополимерной структуры клевого слоя в дублированном пакете швейного изделия // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 6. С. 178...183. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_178

17. Tang C.-D., Guo J., Li J.-F. et al. Enhancing expression level of an acidophilic β -mannanase in *Pichia pastoris* by double vector system // Annals of Microbiology. 2014, 64. P. 561...569. <https://doi.org/10.1007/s13213-013-0689-7>

18. Рухлядева А.П., Польшгалина Г.В. Методы определения гидролитических ферментов. М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1981. 288 с.

19. Солодушенкова Т.С., Корнилова Н.Л. и др. Влияние полимерных компонентов льняного волокна на жесткость тканого полотна // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2022. № 4. С. 128...135. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_4_128

20. Алеева С.В., Лепилова О.В. и др. Подбор целлюлаз для умягчающей обработки льняных изделий пропиткой растворами биопрепаратов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2022. № 6. С. 98...105. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_6_98

REFERENCES

1. Batrakov V.V., Petrushenko R. Yu., Konstantinov D.Yu. et al. Influence of Autoclave Molding Modes and Stack Structure on Porosity of Composite Materials // Russian Aeronautics (Iz VUZ). 2018, 61, 1. P. 93...97. <https://doi.org/10.3103/S1068799818010142>

2. Reis A., Monticeli F., Neves R. et al. Statistical analysis of creep behavior in thermoset and thermoplastic composites reinforced with carbon and glass fibers // J. Strain. Anal. Eng. Des. 2020, 56, 7. 030932472097663. <https://doi.org/1.1177/0309324720976637>

3. Mallick P.K. Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design. – Edit. 3. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA. 2007. 619 p. <https://doi.org/10.1201/9781420005981>

4. Monticeli F., Almeida H.Jr., Neves R.M. et al. On the 3D void formation of hybrid carbon/glass fiber composite laminates: A statistical approach // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2020, 137. 106036. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106036>

5. Sathishkumar T.P., Naveen J., Satheeshkumar S. Hybrid fiber reinforced polymer composites - review //

- J. Reinf. Plast. Compos. 2014, 33, 5. P. 454...471. <https://doi.org/10.1177/0731684413516393>
6. Nam G., Wu N., Okubo K. et al. Effect of natural fiber reinforced polypropylene composite using resin impregnation // *Agricultural Sci.* 2014, 5, 13. P. 1338...1343. <https://doi.org/10.4236/as.2014.513143>
7. Hong C.K., Hwang I., Kim N. et al. Mechanical properties of silanized jute–polypropylene composites // *J. Ind. Eng. Chem.* 2008, 14. P. 71...76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2007.07.002>
8. Akil H.M., Omar M.F., Mazuki A.A. et al. Kenaf fiber reinforced composites: A review // *Mater. Des.* 2011, 32, 8–9. P. 4107...4121. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2011.04.008>
9. Ichazo M.N., Albano C., Gonzalez J. et al. Polypropylene/wood flour composites: treatments and properties // *Compos. Struct.* 2001, 54. P. 207...214. [http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8223\(01\)00089-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0263-8223(01)00089-7)
10. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning // *Autex Res. J.* 2015, 15, 3. 215...225. <http://dx.doi.org/10.1515/aut-2015-0003>
11. Koksharov S.A., Bikbulatova A.A., Kornilova N.L. et al. Justification of an approach to cellulases application in enzymatic softening of linen fabrics and clothing // *Text. Res. J.* 2022, 92, 21–22. P. 4208...4229. <http://dx.doi.org/10.1177/00405175221101018>
12. Aleeva S.V., Lepilova O.V. et al. Enzymative softening treatment of linen products: The impact of cellulases in the structure of a sweet fiber // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2022, 401, 5. P. 126...134. http://dx.doi.org/10.47367/0021-3497_2022_5_126
13. Roy A. Fabrication of chemically modified jute fabric and nonwoven wet-laid glass fiber reinforced polycaprolactone composite // *JTSFT.* 2020, 5, 1. 602. <http://dx.doi.org/10.33552/JTSFT.2020.05.000602>
14. Terekhov I.V., Chistyakov E.M. Binders used for the manufacturing of composite materials by liquid composite molding // *Polymers.* 2022, 14, 1. 87. <https://doi.org/10.3390/polym14010087>
15. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Kornilova N.L. et al. Modification of the interfacial layer of reinforced polymer composites with nanodispersed silicon dioxide // *Inorganic Materials: Appl. Res.* 2021, 11, 5. P. 1243...1256. <https://doi.org/10.1134/S207511332105021X>
16. Kornilova N., Bikbulatova A. et al. Formation of the adhesive layer's graft-copolymer structure in the garment duplicated parts // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2021, 396, 6. P. 178...183. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_178
17. Tang C.-D., Guo J., Li J.-F. et al. Enhancing expression level of an acidophilic β -mannanase in *Pichia pastoris* by double vector system // *Annals of Microbiology.* 2014, 64. P. 561...569. <https://doi.org/10.1007/s13213-013-0689-7>
18. Rukhlyadeva A.P., Polygalina G.V. Methods for the determination of hydrolytic enzymes. M.: Legkaya i pishchishchevaya promyshlennost', 1981. 288 p.
19. Solodushenkova T.S., Kornilova N.L. et al. Influence of linen fiber polymeric components on the rigidity of woven fabric // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2022, 400, 4. P. 128...135. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_4_128
20. Aleeva S.V., Lepilova O.V. et al. Selection of cellulases for impregnation of linen textile to perform the softening treatment // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2022, 402, 6. P. 98...105. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_6_98

Рекомендована кафедрой мехатроники и радиоэлектроники ИВГПУ. Поступила 06.03.23.