

УДК 677.826:577.152

ФЕРМЕНТАТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И МОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. ЧЕШКОВА, Б.Н. МЕЛЬНИКОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Целлюлозные волокна, как продукт биосинтеза, представляют собой систему взаимно соединенных веществ: целлюлозы – волокнообразующего полимера и примесей, требующих удаления в процессе подготовки. При построении технологий подготовки, в основе которых лежат процессы ферментативного гидролиза, необходимо учитывать, что выбор фермента или их композиций определяет глубину биохимической модификации волокнистого материала и, как следствие, результат подготовки и отделки ткани в целом. Селективный ферментативный гидролиз примесей природных волокон или тополитическое воздействие на поверхностные слои волокон приводит к модификации их как на структурном и молекулярном, так и надмолекулярном уровне. Это влечет за собой изменение не только физико-химических, физико-механических, геометрических свойств и сорбционной восприимчивости структурообразующего полимера, но и его химических, физических свойств, реакционной способности. На основе анализа данных УФ-спектроскопии и химического состава волокна, отбеленного по ферментативно-пероксидному способу, показано, что в условиях ферментативного гидролиза при минимальном воздействии на целлюлозу волокна происходит эффективное нарушение структуры лигнин-полисахаридного комплекса. (рис. 1, 2). На рис. 1 представлена схема структуры и путей биodeградации лигнин-полисахаридного комплекса льняных волокон. На рис. 2 представлены УФ-спектры диоксановых экстрактов лиг-

нина льняных материалов различного качества. На рис. 2-а: 1 – суровая льняная ткань; 2 – ткань, отбеленная по гипохлоритно-пероксидному способу; 3 – ткань, отбеленная по ферментативно-пероксидному способу. На рис. 2-б: 1 – механохимическое мягчение, природноокрашенная льняная ткань; 2 – биомеханическое мягчение с использованием композиции гидролаз.

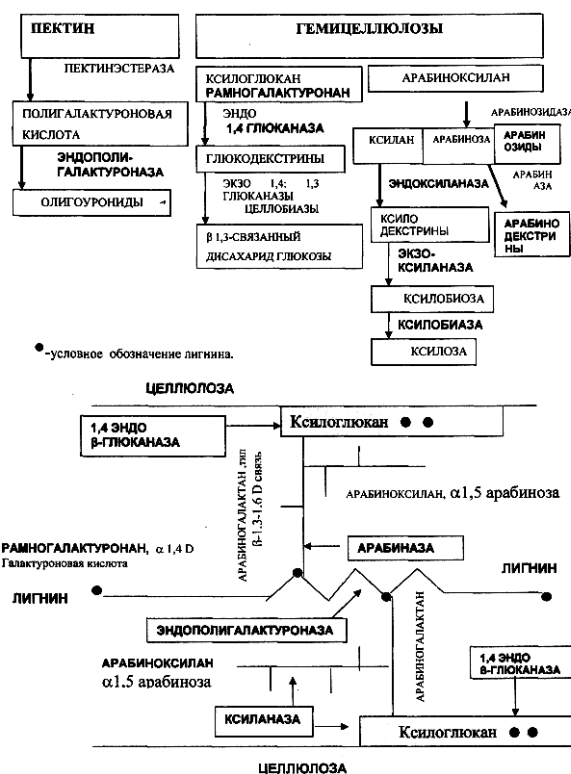
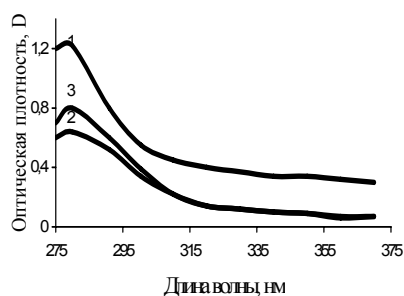


Рис. 1

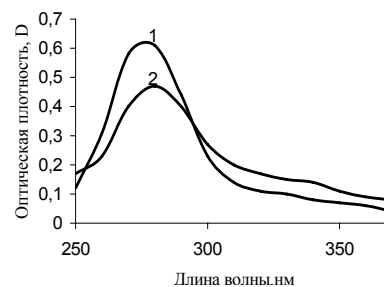
Образующиеся в результате распада лигнин-полисахаридного комплекса водорастворимые фенолсодержащие соединения в процессе последующих промывок

переходят в раствор, нерастворимые фрагменты лигнина, не связанные с полисахаридами волокна, образуют стабильные водные дисперсии. Остаточный лигнин, имеющий более простую хромофорную

структуру, вероятно, связан с углеводными компонентами посредством связей, устойчивых к действию исследуемых ферментов.



а)

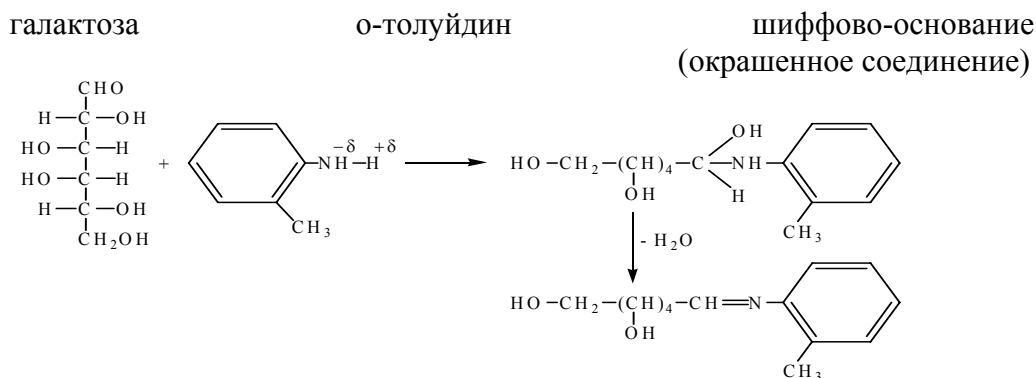


б)

Рис. 2

Сравнительный анализ спектров поглощения продуктов взаимодействия нативных и модифицированных полисахаридов, экстрагированных из волокон льна и мономеров (ксилозы, арабинозы, галактозы, глюкозы, маннозы, галактуроновой и глюкуроновой

кислоты) с о-толуидиновым реагентом, позволил выявить специфику воздействия ферментов и их композиций на пектингемицеллюлазный комплекс (рис. 3). Окрашенные соединения образуются согласно представленной схеме [2] и [3]:



Установлено, что ферментативный гидролиз пектиназами с преобладающей полигалактуроназной активностью приводит к модификации нецеллюлозных полисахаридов льна, сопровождающейся сохранением части полигалактоуронидов (рис. 3-а, кривая 3). Сопоставление данных спектральных зависимостей и спектров, полученных для соответствующих мономеров, позволяет утверждать, что в процессе ферментативной обработки полиферментным составом происходит накопление в продуктах гидролиза галактозы и маннозы, а также устойчивых к гидролизу гетерополисахаридов, в частности, маннокси-

логлюкана. В процессе щелочного гидролиза полисахариды трансформируются в моно- и олигосахариды, отличные от составных нативных и ферментативно модифицированных веществ. На спектральных кривых это проявляется смещением характеристических максимумов поглощения в длинноволновую область спектра. Нельзя исключать возможность конденсации продуктов гидролиза полисахаридов и лигнина с образованием окрашенных комплексов (рис. 3-а, кривая 2). На рис.3 представлены спектры поглощения продуктов взаимодействия экстрагированных полисахаридов длинноволнистого льна с о-

толуидиновым реагентом. Здесь: кривая 1 – необработанное льняное волокно, стланцевая ровница; 2 – щелочная варка; 3 – ферментативная модификация композицией пектиназ (полигалактуроназная активность 36 ед/г белка); 4 – композицией пектиназ (полигалактуроназная активность 100 ед/г белка); 5 – композицией пектиназ и гемицеллюлаз МЭК-1.

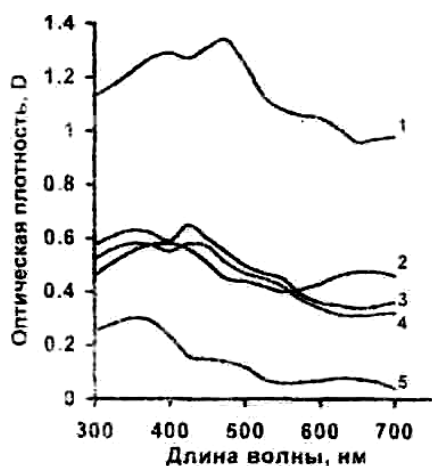
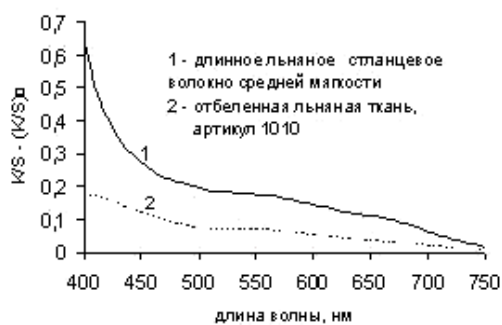
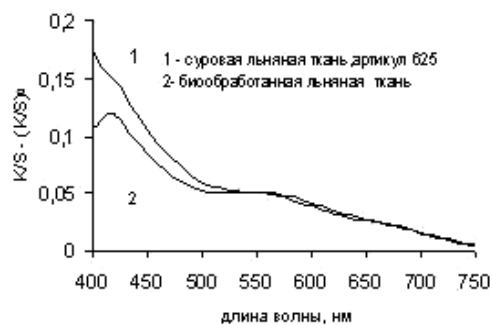


Рис. 3



а)



б)

Рис. 4

На рис. 5 представлены спектральные зависимости функции $K/S - K/S_0$ для полульняных тканей, обработанных о-толуидиновым реагентом.

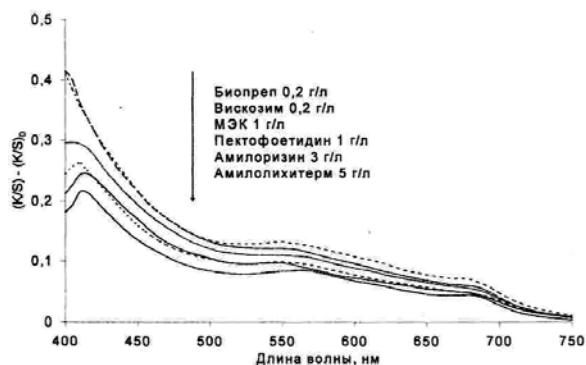


Рис. 5

Предложен колористический экспресс-метод отдельного определения пектиновых веществ и гемицеллюлоз непосредственно на текстильном материале, позволяющий установить пектинолитическую и гемицеллюлазную активности композиционных препаратов без их экстракции из волокна (рис. 4, 5). Окрашенные продукты имеют три характеристических максимума, проявляющихся в той или иной степени: "скрытый" максимум при 385-400 нм, "плато" при 500-555 нм и 630 нм. Полученные дифференциальные спектральные зависимости функции $K/S - (K/S)_0$ для льняного волокна и льняной ткани дают не только качественную, но и с достаточной точностью, количественную характеристику исследуемых полисахаридов.

На рис.4 представлены спектральные зависимости функции $K/S - K/S_0$ для льняных тканей, обработанных о-толуидиновым реагентом.

Комплексный анализ данных, полученных методами микробиологического, химического анализа и спектрофотометрии, позволяет заключить, что полной конверсии пектина, даже при использовании фермента высокой эндополигалактуроназной активности, не происходит. Это связано с тем, что при участии эндополигалактуроназы гидролиз возможен только по отношению к метилированному рамногалактоуриду. Известно, что у льняного волокна степень метоксилирования составляет 35 %, следовательно, часть пектина сохраняется. При использовании моноферментов, обладающих только эндопо-

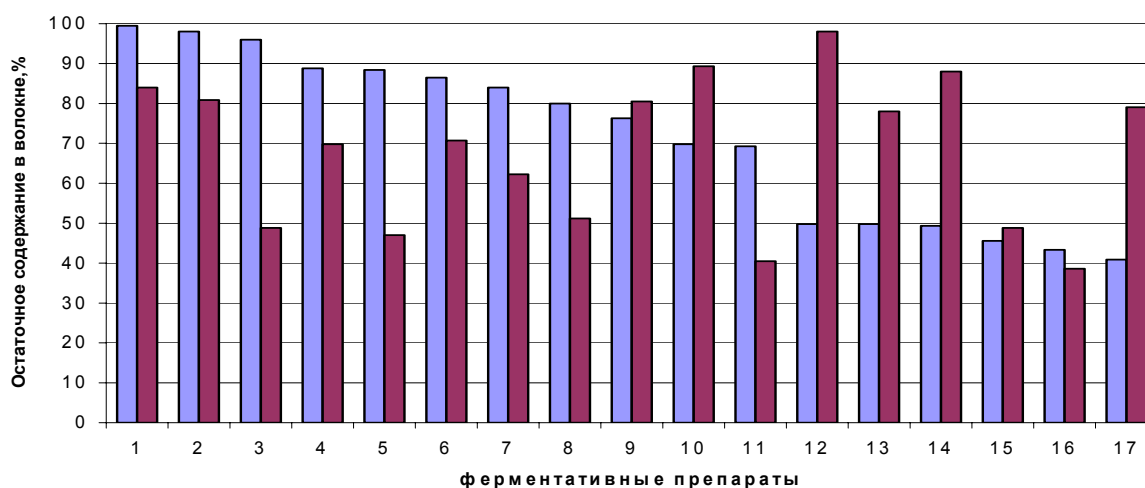
лигалактурованной активностью, остаточный модифицированный пектин с низкой степенью полимеризации удерживается в волокне благодаря связыванию с другими полисахаридами. В процессе гидролитического воздействия полиферментных составов происходит более глубокая конверсия полисахаридного комплекса, сопровождающаяся удалением не только неметоксилированного пектина, но и его метоксилированных структур. Это, в свою очередь, провоцирует элементаризацию комплексных волокон льна и, как следствие, его котонизацию, что недопустимо в технологиях подготовки ровницы и льняных тканых материалов, и, напротив, требуется в технологиях котонизации. Таким образом, эффективность процессов гидролитического модифицирования веществ полисахаридного комплекса определяется не столько активностью монофермента, сколько составом полиферментного комплекса.

Дифференциальный анализ известных препаратов по активности входящих в него ферментов и оценка степени удаления нецеллюлозных примесей являются основой для осуществления целенаправленного

выбора при создании оптимальных композиций текстильных вспомогательных веществ, а также для разработки конкретных технологий подготовки с их применением.

Субстратная активность препаратов, вырабатываемых на настоящий момент в промышленном масштабе и имеющих сертификат безопасности и качества, по отношению к пектинам льна соответствует ряду: β глюканаза < β -маннаназа Г10Х < Биопреп < Целлолигнорин П10Х < Вискозим < Целлобранин ГЗХ < Целлюзим < Целловиридин Г10Х < Пектоклостридин Г10Х < Мацеробациллин ГЗХ < Ксилаком < эндополигалактуроназа Г10Х < Пектавоморин П10Х < Пектофоетидин П10Х < МЭК-1 < Целлюлаза-100 < Амилолихетерм. По отношению к гемицеллюлозам этот ряд несколько иной: эндополигалактуроназа Г10Х < Мацеробациллин ГЗХ < Пектофоетидин П10Х < Пектоклостридин Г10Х < Амилолихетерм < Пектавоморин П10Х < β глюканаза < β -маннаназа Г10Х < Целлолигнорин П10Х < Целлобранин ГЗХ < Целлюзим < Биопреп < МЭК-1 < Вискозим < Ксилаком < Целлюлаза-100 (рис 6.)

Сравнительная диаграмма пектиназной (а) и гемицеллюлазной (б) активности исследуемых гидролаз



1 – β глюканаза, 2 – β -маннаназа Г10Х, 3 – Биопреп, 4 – Целлолигнорин П10Х, 5 – Вискозим, 6 – Целлобранин ГЗХ, 7 – Целлюзим, 8 – Целловиридин Г10Х, 9 – Пектоклостридин Г10Х, 10 – Мацеробациллин ГЗХ, 11 – Ксилаком, 12 – эндополигалактуроназа Г10Х, 13 – Пектавоморин П10Х, 14 – Пектофоетидин П10Х, 15 – МЭК-1, 16 – Целлюлаза-100, 17 – Амилолихетерм

□ – а, ■ – б.

Рис. 6

В процессе отбеливания льняной целлюлозы необходимо учитывать, что ценные свойства льняного волокна сохраняются при условии неполного удаления сопутствующих примесей, обеспечивающих целостность комплексной структуры, эластичность и прочность волокна. Беление не должно сводиться к получению химически чистой целлюлозы, к максимально достижимой очистке ткани и максимальной степени удаления лигнинного компонента. Важно достичь компромисса, учитывающего сохранность в той или иной степени, целостность структуры льняного волокна и степень его очистки от сопутствующих веществ. Особенно это важно обеспечить при подготовке материалов на основе льняных волокон, которые после механических и химических обработок склонны к котонизации. Определить характер деструкции целлюлозы в процессе био- и последующих химических воздействий чрезвычайно трудно из-за неоднородности получаемых продуктов и сложности гистологического строения целлюлозы исследуемых волокнистых материалов.

Нами показано, что процессы гидролиза целлюлозы нативных биополимеров во многом определяются нарушением структуры компонентов, экранирующих активные центры субстрата. Так, при использовании ферментных препаратов с высокой эндо- β -1,4 глюканазной активностью (до 1000 ед г/ белка), а также полиферментных препаратов, содержащих целлюлозную гидролазу, целлюлозы, эндо- и экзо-1,3 β -глюканазы, экзо- β -1,4 глюканазы, степень полимеризации целлюлозы льняного волокна снижается незначительно, даже при длительном воздействии. Использование комплексных препаратов, обладающих не только целлюлолитической, но и пектолитической активностью (например, Целлюлобранин, Целлолигнорин, Целловиридин, МЭК-1 и др.), приводит к более глубокой конверсии целлюлозы, сопровождающейся снижением степени полимеризации целлюлозы до 20%. Максимальная модифицирующая активность по отношению к льняному волокну наблюдается при использовании композиций целлюлаз и пек-

тиназ с полигалактоураназной активностью более 900 ед/г.

Полученные данные явились основой для разработки низкотемпературных технологий подготовки ровницы, процессов отбеливания льносодержащих материалов по сокращенным бесхлорным режимам и совмещенных технологий подготовки и крашения, где ферментативная обработка на первой стадии определяет построение технологического режима в целом [4], [5]. Технология ферментативной обработки может предусматривать полный или неполный гидролиз компонентов целлюлозного волокна. Для тополитической модификации нами рекомендованы препараты на основе пектиназ эндо-типа (эндополигалактуроназ). Это препараты типа Пектофоедин (АО Восток) или композиционные препараты амилаз, пектиназ-эндополигалактуроназ и ПАВ. Более глубокая модификация целлюлозных материалов, обеспечивающая эффект отбеливания и смягчения, достигается при использовании комплекса ферментов пектиназ, гемицеллюлаз и целлюлаз как эндо-, так и экзо-типа. В данном случае продукт действия одного фермента является субстратом для другого. Композиционные препараты, например, Биофлекс (ООО Биохим г. Москва), Биософт (АО Ивхимпром), Брюзайм (ООО Русфермент), рекомендованы для бесхлорных технологий беления тканей, а также совмещенных процессов подготовки и заключительной отделки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чешкова А.В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 1999, №6. С. 95...98.
2. Рухлядева А.П. Метод определения активности гидролитических ферментов. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981.
3. Усов А.И., Яроцкий С.В. // Изв. АН СССР, Сер. Химия. – 1994, №4.
4. Чешкова А.В. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2005, № 1. С.67...70.
5. Чешкова А.В., Кузьмин А.П. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2002, №4. С.75...78.

Рекомендована кафедрой химической технологии волокнистых материалов. Поступила 01.12.06.