

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ
К БИОМОДИФИКАЦИИ СТРУКТУРЫ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ* ****

**TECHNOLOGICAL WAYS
TO BIOMODIFICATION OF FLAX FIBER STRUCTURE
FOR OBTAINING SORPTION MATERIALS**

С.В. АЛЕЕВА, О.В. ЛЕПИЛОВА, С.А. КОКШАРОВ
S.V. ALEEVA, O.V. LEPILOVA, S.A. KOKSHAROV

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново)
(G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo)
E-mail: sva@isc-ras.ru

Представлены результаты сопоставления двух вариантов пространственно локализованного биомодифицирующего воздействия на полимерную систему связующих веществ в межклеточных образованиях комплексного льняного волокна, либо в структуре элементарных волокон. По данным анализа равновесного поглощения молекулярных маркеров (йод, метиленовый голубой, альбумин, ионы меди) выявлены зависимости для вычленения вклада физической и химической адсорбции при связывании белка и ионов металлов с учетом изменения пористости сорбента и структурного высвобождения пектиновых веществ.

The results of the comparison of the two ways spatially localized biomodification effects presented. One of them modifies the polymer system of binders in the intercellular formations of flax fiber and other is changed the structure of the elementary fibers. The dependences to the isolation of the contribution of physical and chemical adsorption at the binding of protein and metal ions, taking into account changes of porosity of the sorbent and structural release pectin was identified according to the analysis of the equilibrium absorption of molecular markers (iodine, methylene blue, albumin, copper ions).

Ключевые слова: льняные волокнистые материалы, энзимная обработка, поровая структура, удельная поверхность, адсорбционная емкость.

Keywords: flax fiber materials, enzymatic treatment, pore structure, specific surface, adsorption capacity.

Одна из особенностей строения льняных волокнистых материалов заключается в многоуровневой структурной организации элементарных и комплексных волокон с многообразием распределенных в системе

полимерных компонентов. Это обуславливает целесообразность и технологические преимущества использования селективных способов биокатализируемого изменения их строения как в процессах получения лубово-

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований №15-43-03075р_центр_а.

** По материалам пленарного доклада на XIX Международном научно-практическом форуме "SMARTEX-2016" (Иваново, ИВГПУ, май 2016 г.).

локнистого сырья [1], так и для достижения уникального сочетания функциональных свойств текстильной продукции [2]. Развиваемые авторами [2], [3] прорывные направления использования ферментативного катализа при модифицировании биополимерных систем включают реализацию приемов пространственно локализованного действия белковых катализаторов в разных структурных зонах обрабатываемого льняного волокна. Регулирующим фактором является размер глобулы ферментов, величина которого для изоформ биокатализаторов, продуцируемых различными микроорганизмами, варьирует от 3...7 до 50...100 нм, что служит дополнительным критерием при подборе состава биопрепарата с учетом стерических ограничений зоны его действия в структуре биополимерного материала.

С целью обоснования эффективных методов регулирования сорбционной способности льняных материалов также целесообразно определить структурный уровень воздействия ферментов-деполимераз для развития поровой системы материала. При этом важно учитывать способность полимерных компонентов льноволокна, прежде всего пектиновых веществ, к проявлению хемосорбционных взаимодействий.

В работе исследованы образцы суровой ровницы чесаного льна №16. Для биомодифицирования волокнистого материала использован целлюлолитический препарат В200 mix 3В со следующим профилем каталитической активности ферментов в рабочем растворе (ед./мл): эндоглюканаза – 60; экзоглюкозидаза – 2,5; целлюбиаза – 2. Биопработку волокна осуществляли при оптимальных для проявления каталитических свойств ферментов значениях температуры 40°C и pH-среды 5,5 с варьированием длительности в интервале 1,5...2 ч.

Регулирование структурной зоны действия биокатализаторов достигается при реализации двух вариантов проведения биопработки волокна.

– Вариант 1 предполагает непосредственное воздействие биопрепарата на прядки чесаного волокна. Объектом деструкции в этом случае являются слои инкрустов на поверхности лубяных пучков и межклеточные образования связующих веществ в структуре комплексного волокна, которые покрывают элементарные волокна и защищают их от действия ферментов.

– Вариант 2 включает поперечное разрушение (резку) прядок чесаного волокна перед проведением биообработки. Преимущественным объектом воздействия ферментов является фибриллярная структура элементарных волокон, вскрытые торцы которых составляют около 90 % площади среза лубяных пучков (миноритарное действие биокатализатора в зонах межклеточных связующих веществ льняных комплексов не исключается).

Оценка изменения пористости материалов осуществлена с применением стандартных методов сорбции молекулярных маркеров для определения общего значения площади удельной поверхности $S_{уд}$ (общ) (сорбция йода ГОСТ 6217–74) и доли мезопоровых пространств $S_{уд}$ (мезо) (сорбция метиленового голубого ГОСТ 13144–79). По разности указанных показателей определена составляющая субмикроскопических пор $S_{уд}$ (субм):

$$S_{уд}(\text{субм}) = S_{уд}(\text{общ}) - S_{уд}(\text{мезо}).$$

Величина суммарного объема пор в образцах льноволокнистых материалов определена по данным равновесной сорбции воды в соответствии с ГОСТом 17219–71. Структурное высвобождение пектиновых веществ охарактеризовано по количеству экстрагируемого полимера в раствор щавелевой кислоты [4]. Оценка сорбционной активности субстратов проведена по отношению к модельным белковым соединениям (сывороточный альбумин с молекулярной массой 66000) и ионам тяжелых металлов (поглощение ионов Cu(II) из раствора CuSO_4) в соответствии с рекомендациями [5], [6].

Таблица 1

Исследуемый образец (вариант обработки)	Время биообработки τ , ч	Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$		
		$S_{\text{уд}}(\text{общ})$	$S_{\text{уд}}(\text{мезо})$	$S_{\text{уд}}(\text{субм})$
Льняное волокно	0	11,7	10,7	1,0
Вариант 1	1,5	20,0	17,4	1,3
	2,0	25,4	22,2	1,9
	2,5	30,7	26,3	2,5
Вариант 2	1,5	42,0	38,2	3,8
	2,0	55,3	50,2	5,1
	2,5	63,9	55,0	8,9

Данные табл. 1 демонстрируют эффективность развития внутренней поверхности поровых пространств в образцах волокнистого материала по мере увеличения длительности биообработки. Полученные результаты подтверждают, что наблюдаемое для варианта 1 увеличение $S_{\text{уд}}$ (общ) в 1,5...2,5 раза обусловлено, главным образом, развитием мезопоровых пространств. Основным объектом проявления каталитической активности биопрепарата в этом случае являются гемицеллюлозные соединения в составе углеводно-белкового комплекса связующих веществ в структуре льняных пучков. Как известно [7], эндоглюканаза, являющаяся основным компонентом применяемого биопрепарата, обладает субстратной специфичностью не только к линейным макромолекулам целлюлозы, но и к разветвленным полимерам галактана, маннана и β -глюканов, на долю которых, по данным [8], приходится 72 масс.% межклетных связующих веществ в лубяной части льняного стебля.

Вариант 2 имеет принципиальное отличие в возможностях протекания биокатализируемых превращений в волокнистом материале, поскольку в этом случае обеспечивается доступность фибриллярной структуры элементарных волокон для проникновения целлюлолитических ферментов. Их деполимеризующее действие не только обуславливает 5-кратное возрастание величины $S_{\text{уд}}$ (мезо), но также сопровождается нарушением межцепных взаимодействий между макромолекулами волокнообразующих полимеров, что выражается в 9-кратном увеличении значения удельной поверхности субмикроскопических пор.

Характеристика изменений внутренней структуры волокнистых материалов дополнена представленными в табл. 2 значениями суммарного объема пор ($V_{\text{п}}$), а также результатами оценки структурного высвобождения пектиновых веществ ($G_{\text{пв}}$) и изменения сорбционной емкости субстратов по отношению к белковым соединениям ($A_{\text{б}}$) и ионам меди (A_{Cu}).

Таблица 2

Исследуемый образец (вариант обработки)	Время биообработки τ , ч	$V_{\text{п}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$G_{\text{пв}}$, $\text{мг}/\text{г}$	$A_{\text{б}}$, $\text{мг}/\text{г}$	A_{Cu} , $\text{мг}/\text{г}$
Льняное волокно	0	0,07	2,24	18	6,8
Вариант 1	1,5	0,09	2,58	22	8,2
	2,0	0,11	2,81	25	8,8
	2,5	0,12	2,91	27	9,5
Вариант 2	1,5	0,15	2,74	29	8,9
	2,0	0,18	3,05	35	9,8
	2,5	0,20	3,27	38	11,3

Более существенное вскрытие внутренней структуры в случае варианта 2 можно сравнить с эффектом раскрывающегося веера, когда малые изменения на внутрифибрилярном уровне сопровождаются существенной подвижкой в периферийных

слоях полимерного окружения элементарных волокон. В результате величина $V_{\text{п}}$ в 1,7 раза выше значений показателя для соответствующих временных точек обработки по варианту 1. Это находит закономерное отражение в повышении доступнос-

ти пектиновых веществ для химических взаимодействий. Как видно из представленных в табл. 2 данных, несмотря на то, что в случае варианта 2 действие ферментов в меньшей степени направлено на разрушение полимерного окружения пектиновых веществ в межклетных образованиях, доступность полиуронидов для реагентов (в частности, для экстрагирующей жидкости) возрастает в 1,12 раза относительно волокна, модифицированного по варианту 1.

$$A_B = 0,0805 + 4,1816G_{\text{ПВ}} + 122,07V_{\text{П}}, R = 0,9877,$$

$$A_{\text{Cu}} = -0,0211 + 3,1169G_{\text{ПВ}} + 3,1069V_{\text{П}}, R = 0,9852.$$

Сравнение значений приращенных множителей демонстрирует, что в обоих уравнениях вклад "пектинового компонента" имеет одинаковый порядок, в то время как весомость структурного фактора различается в 40 раз. Можно предположить, что это обусловлено различием структурных составляющих свободного объема, оказывающих непосредственное влияние на протекание адсорбционного процесса с участием соответствующего вида сорбируемого вещества. В случае адсорбции белкового маркера принципиальное значение имеет наличие мезопор с крупными размерами, что способствует более рациональной ориентации сорбированных пектиновыми веществами молекул полипептида с меньшим блокированием реакционноспособных карбоксильных группировок в соседних галактуронатных звеньях полиуронидной цепи. При этом вероятность участия субмикро-

На базе полученных данных предпринята попытка дифференцирования вклада механизмов физической и химической адсорбции в совокупный результат поглощения модельных веществ. Математическая обработка результатов проведена методом регрессионного анализа. Зависимости, которые позволяют с высокой степенью аппроксимации описать закономерности в изменении адсорбционной емкости сравниваемых субстратов, имеют следующий вид:

скопических поровых пространств в процессах сорбции молекул белка довольно низкая.

Для сорбции ионов металлов присутствие в волокнистом материале мелких пустот является благоприятным фактором, поскольку они выполняют роль эффективных ловушек для частиц малых размеров и их удержания за счет взаимодействий физической природы. Как следует из данных табл. 1, доля субмикроскопических пор в суммарном внутреннем объеме субстратов невелика, что и получило отражение в малой величине соответствующего множителя во втором уравнении.

С этих позиций предпринята попытка выражения физического фактора с учетом структурных параметров мезо- и субмикроскопических пор, в частности, через показатели площади удельной поверхности данных структурных элементов:

$$A_B = 0,0936 + 6,6504G_{\text{ПВ}} + 0,2928S_{\text{уд}}(\text{мезо}), R = 0,9944,$$

$$A_{\text{Cu}} = -0,0724 + 3,027G_{\text{ПВ}} + 0,1578S_{\text{уд}}(\text{субм}), R = 0,9951.$$

Как видно, данный вариант отражения взаимосвязи параметров повышает степень корреляции между экспериментальными данными. Свободные члены уравнений имеют пренебрежимо малые значения, что позволяет сопоставить вклад химического и физического факторов в адсорбционные

характеристики сравниваемых лубоволокнистых материалов. Результаты дифференциации влияния структурного высвобождения пектиновых веществ и развития элементов поровой структуры субстрата в изменение его адсорбционной емкости по меди и белку представлены на рис. 1 и 2.

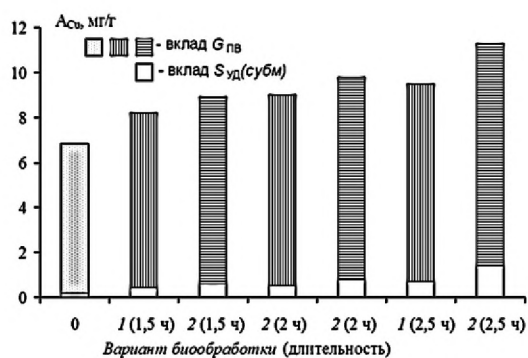


Рис. 1

Как видно из рис. 1 (дифференциация вклада физической и химической адсорбции в изменении сорбционной емкости льноволокнистых материалов по меди), при связывании ионов металла наблюдается повышение вклада физической адсорбции за счет развития площади удельной поверхности субмикроскопических пор с 3% (для исходного материала) до 5...7% и 7...12% (соответственно для образцов, подвергнутых модифицированию по вариантам 1 и 2). Вместе с тем, доминирующую роль играет химическая составляющая сорбции за счет взаимодействий пектиновых веществ льняного волокна с сорбатом. Причем вследствие высокой проникающей способности частиц Cu(II) при заполнении раствором поровых пространств субстрата величина прироста сорбционной емкости мало зависит от технологического варианта модифицирующего воздействия.

Для сорбции белковых веществ исходным материалом (рис. 2 – дифференциация вклада физической и химической адсорбции в изменении сорбционной емкости льноволокнистых материалов по белку) определяющее значение также имеет присутствие в структуре волокна химически активного соединения, способного извлекать полипептиды из внешнего раствора и удерживать их в структуре материала, предупреждая обратную десорбцию. Создание минимально необходимых условий для проникновения белковых молекул в структуру субстрата и их взаимодействия с полиуронидами обеспечивается наличием в материале аморфных областей с порами до-

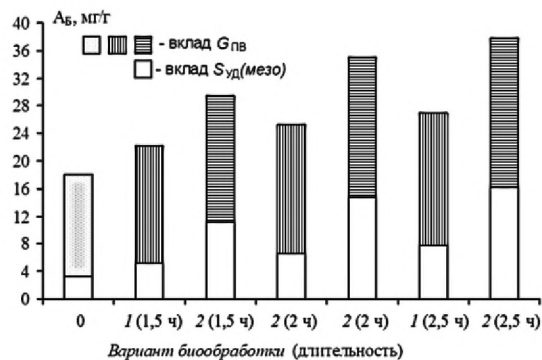


Рис. 2

статочного крупного размера, дополнительно увеличивающимися при набухании. Однако вклад структурного фактора составляет немногим более 17%.

Модификация материала по варианту 1 способствует увеличению возможностей пектиновых веществ связывать белковые соединения, проникающие в структуру материала, но мало влияет на способность белка внедряться в структуру материала. Модификация по варианту 2 обеспечивает повышение весового фактора для хемосорбционного поглощения белкового маркера. При этом вклад развития мезопоровой системы в величину сорбционной емкости биомодифицированного субстрата в этом случае в 2 раза превышает роль фактора для образцов, обработанных по варианту 1.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что определяющим фактором в проявлении сорбционных свойств льняными материалами является его хемосорбционная способность. Вклад доступности пектиновых веществ исходного льняного волокна в величину совокупного показателя адсорбционной емкости по белку составляет 82%, по меди – 97%.

2. Целенаправленное воздействие белковых катализаторов на определенные структурные области льняного волокна и увеличение доступности полимерных компонентов для проявления их химической активности позволяет создать необходимые условия для селективно регулируемого

повышения сорбции химических веществ в зависимости от специфики применения сорбента. Вклад физической адсорбции в совокупный результат поглощения ионов меди может быть повышен до 12,5%, а для белкового маркера – до 42,6%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудряшова Т.А., Кудряшов А.Ю., Кокшаров С.А. и др. Влияние условий выращивания льна-долгунца сорта "Алексим" и первичной обработки льнотресты на свойства трепаного волокна // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2008, №2. С. 31...34.
2. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // Autex Research Journal. –V. 15, № 3, 2015. P. 215...225.
3. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials // Russ. J. of General Chemistry. –V. 82, №13, 2012. P. 2279...2293.
4. Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. – М.: Де-Ли, 2000.
5. Досон Р. и др. Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991. С. 465...466.
6. Садименко Л.П., Князева Т.В., Цыганков Е.М. Методическое пособие к практическим занятиям по аналитической химии. – Ч. 5. – Ростов-на-Дону: РГУ, 2004. С. 11...13.
7. Грачева И.М., Кривова А.Ю. Технология ферментных препаратов – М.: Элевар, 2000.

8. Иванов А.Н. Физико-химические основы технологии приготовления льнотресты: Дис. ... докт. техн. наук. – Кострома: КГТУ, 1989.

REFERENCES

1. Kudrjashova T.A., Kudrjashov A.Ju., Koksharov S.A. i dr. Vlijanie uslovij vyrashhivaniya l'na-dolgunca sorta "Aleksim" i pervichnoj obrabotki l'notresty na svojstva trepanogo volokna // Izv. vuzov. Tehnologija tekstil'noj promyshlennosti. – 2008, №2. S. 31...34.
2. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // Autex Research Journal. –V. 15, № 3, 2015. P. 215...225.
3. Aleeva S.V., Koksharov S.A. Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials // Russ. J. of General Chemistry. –V. 82, №13, 2012. P. 2279...2293.
4. Donchenko L.V. Tehnologija pektina i pektinoproduktov. – M: De-Li, 2000.
5. Dason R. i dr. Spravochnik biohimika. – M.: Mir, 1991. S. 465...466.
6. Sadimenko L.P., Knjazeva T.V., Cygankov E.M. Metodicheskoe posobie k prakticheskim zanjatijam po analiticheskoj himii. – Ch. 5. – Rostov-na-Donu: RGU, 2004. S. 11...13.
7. Gracheva I.M., Krivova A.Ju. Tehnologija fermentnyh preparatov – M.: Jelevar, 2000.
8. Ivanov A.N. Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii prigotovlenija l'notresty: Dis. ... dokt. tehn. nauk. – Kostroma: KGTU, 1989.

Рекомендована научно-техническим семинаром ИХР РАН. Поступила 14.06.16.