УДК 677.021.15/.18+678.046.5
DOI 10.47367/0021-3497_2025_2_5

# СЫРЬЕВОЙ ПОТЕНЦИАЛ И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ПОДГОТОВКИ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ (ОБЗОР)*

# RAW MATERIAL POTENTIAL AND IMPROVING THE METHODS OF FLAX FIBER PREPARATION FOR COMPOSITE MATERIALS (REVIEW)

*С.В. АЛЕЕВА[1], С.Е. ШИПОВА[1], В.А. ЗЯБЛОВ[1], Т.Д. МЕШЕЛЕВА[1], С.А. КОКШАРОВ[2]*

*S.V. ALEEVA[1], S.E. SHIPOVA[1], V.A. ZYABLOV[1], T.D. MESHELEVA[1], S.A. KOKSHAROV[2]*

**([1]Ивановский государственный политехнический университет,
[2]Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново)**

**([1]Ivanovo State Polytechnic University,
[2]G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Ivanovo)**

E-mail: svetlana19750710@gmail.com

***Использование натуральных волокон является стабильно возрастающим трендом в индустрии композиционных материалов. Это обусловлено ростом спроса на экологически чистые материалы. Обзор содержит последние сведения о перспективах развития отечественного льноперерабатывающего сектора. Опыт зарубежных компаний ориентирует на использование специальных технологий подготовки льняных материалов для армирования композитов. Основные трудности получения льносодержащих композитов связаны с обеспечением качественной межфазной адгезии с полимерной матрицей, а также с проявлением внутриволоконной пористости и гидрофильности льняных материалов. Химические методы модификации позволяют уменьшить неблагоприятные аспекты, но повышают нагрузку на окружающую среду и могут вызывать критическое повреждение волокна. Анализ перспектив применения биокаталитической модификации отражает различие решаемых задач при подготовке волокна для бытовой текстильной продукции или для композитных материалов. Возможности селективного воздействия ферментов могут быть реализованы не только в процессах предобработки волокнистого наполнителя, но и на более ранних стадиях переработки растительного сырья. Подбор свойств ферментных препаратов позволяет локализовать расщепление спутников целлюлозы в заданных структурных зонах волокнистого***

* Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-29-00078, https://rscf.ru/project/25-29-00078/.

***материала. Комплексная реализация потенциала биохимической подготовки волокна в привязке к перспективным двухстадийным процессам изготовления композитов с применением двух типов связующего является ключом к биомиметическому воспроизведению структуры клеточной стенки проводящих тканей (ксилемы) льняного стебля для устранения вышеотмеченных недостатков натурального волокнистого наполнителя.***

***The use of natural fibers is a steadily growing trend in the composite materials industry. This is due to the growing demand for environmentally friendly materials. The review contains the latest information on the development prospects of the domestic flax processing sector. The experience of foreign companies focuses on the use of special technologies for the preparation of flax materials for reinforcing composites. The main difficulties in obtaining flax-containing composites are associated with ensuring high-quality interfacial adhesion with the polymer matrix, as well as with the manifestation of intrafiber porosity and hydrophilicity of flax materials. Chemical modification methods can reduce unfavorable aspects, but increase the burden on the environment and can cause critical damage to the fiber. Analysis of the prospects for the use of biocatalytic modification reflects the difference in the problems to be solved in the preparation of fiber for household textiles or for composite materials. The possibilities of selective action of enzymes can be realized not only in the processes of pre-treatment of fibrous filler, but also at earlier stages of processing plant raw materials. Selection of the properties of enzyme preparations allows localizing the splitting of cellulose satellites in specified structural zones of the fibrous material. The integrated implementation of the potential of biochemical fiber preparation in conjunction with promising two-stage composite manufacturing processes using two types of binder is the key to biomimetic reproduction of the cell wall structure of the conductive tissues (xylem) of the flax stem to eliminate the above-mentioned shortcomings of natural fibrous filler.***

**Ключевые слова: лен-долгунец, льносодержащие композиты, предобработка волокна, биомодификация, биомимикрия.**

**Keywords: flax, flax-containing composites, fiber pre-treatment, biomodification, biomimicry.**

Спецвыпуск журнала «Известия вузов. Технология текстильной промышленности» в 2021 году был посвящен исследованиям и разработкам в области композитных материалов на волокнистой основе. Среди опубликованных работ только в одной исследовательской статье обсуждались вопросы применения лубоволокнистого сырья при получении армированных полимеров [1]. В обзорной статье [2] лишь упоминается возможность использования натурального сырья для экологически чистых и биоразлагаемых композитов. При этом указано, что для технических целей в большинстве случаев применяются химические высокопрочные стеклянные, базальтовые, борные, кремниевые, арамидные и другие нити и волокна. Авторы обзора [3], открывающего спецвыпуск, делают более категоричное заявление, что использование биокомпозитов экономически неоправданно в связи с низкими и нестабильными свойствами, их горючестью, а также большими затратами на выращивание сырья и его переработку.

За прошедшее время на страницах журнала не появилось ни одной статьи, отражающей иную точку зрения на пер-

спективы создания специального ассортимента лубоволокнистых армирующих материалов. Лишь в статье [4] представлена общая картина глубокой переработки лубяных волокон, где содержится упоминание об автомобиле- и самолетостроении как о потенциальных областях использования изоляционных и биокомпозитных материалов. Сообщается также об успехах китайской пеньковой компании Yunan Indastrial Help Inc. в широком потреблении ее продукции автомобильной промышленностью страны и производством армированных полимеров для оконных рам, напольных покрытий, материалов внутренней и внешней отделки.

Объективная оценка изменившейся ситуации проведена профильной консалтинговой компанией Precedence research [5]. В апреле 2024 года мировой рынок биокомпозитов составил 30,86 млрд долларов США, а к 2033 году достигнет 171,75 млрд долларов. Ожидаемый среднегодовой темп роста составляет 18,7%. Этот прогресс подчеркивает необходимость расширения исследований и углубления знаний о возможностях изменения физических и механических свойств армированных полимеров с помощью предварительной обработки волокна и выбора условий ее проведения с учетом требуемых характеристик и режима эксплуатации композитной продукции.

*Перспективы укрепления льняного сектора*

В условиях беспрецедентного санкционного давления США и стран ЕС в отношении российской экономики крайне актуален поиск резервов для форсированной реализации стратегии импортозамещения. Остро стоит необходимость инновационного прорыва с целью обеспечения технологического суверенитета страны. Это напрямую касается преодоления многолетнего экстенсивного развития льняной отрасли, связанного, по мнению [6], с недостаточным привлечением передового опыта и научных достижений и повлекшего истощение имеющихся технических ресурсов.

В июне 2020 года в ходе совещания, посвященного анализу ситуации в легкой промышленности, Президент Российской Федерации В.В. Путин отметил важную роль отрасли в жизни страны. От стабильной работы предприятий данной сферы во многом зависит насыщение внутреннего рынка качественной продукцией, которая не просто используется ежедневно, но и в прямом смысле является необходимой для обеспечения безопасности граждан. По итогам совещания поставлена задача – сформировать конкурентоспособную, экологичную, современную льняную отрасль для укрепления российских производителей на внутреннем рынке. На выполнение «Комплексной программы поддержки производства изделий из льна на период до 2025 года» предусмотрено выделение не менее 242 млн рублей ежегодно [7].

Согласно прогнозным оценкам реализация «Комплексной программы» должна обеспечить увеличение площади посева льна до 59,1 тыс. га. Сейчас лен-долгунец выращивают в 25 субъектах РФ. По данным Росстата [8], суммарная величина показателя в 2024 г. составила 40,57 тыс. га, превысив уровень 2022 г. в 1,15 раза. За указанный период наибольший прирост (с 9,3 до 16,63 тыс. га) обеспечили предприятия Центрального ФО, где лидерами последнего года стали Смоленская и Ивановская области (6,18 и 3,78 тыс. га). В Приволжском ФО и Сибирском ФО площади посева льна в 2024 г. составили 12,34 и 8,0 тыс. га соответственно. Лидерами здесь являются Удмурдская Республика (5,6 тыс. га) и Омская обл. (5,32 тыс. га).

Однако выйти на планируемый в 2025 г. уровень урожайности льноволокна (9,4 ц/га), по-видимому, не удастся. Более того, усредненная для РФ величина показателя в период с 2021 по 2023 г. снизилась с 7,1 до 6,3 ц/га [9]. В то же время в отдельных регионах наблюдалось значительное превышение планового показателя: 11,5 ц/га – Псковская обл., 2023 г.; 11,9 ц/га – Брянская обл., 2021 г.; 12,2 ц/га – Республика Татарстан, 2022 г., а также стабильные результаты показала Тверская область – на уровне 9,7…10 ц/га в течение всего периода.

Основной причиной низких показателей урожайности и качества льносырья, по мнению ведущих специалистов подотрасли

льноводства [10], является необеспеченность 40…80% хозяйств специализированными техническими средствами для уборки льна. При этом справедливо отмечается, что вне зависимости от уровня экономического развития стран (Франция, Белоруссия, Египет и др.) повсеместно и стабильно льноводство является доходной отраслью экономики. В связи с этим важно, что с учетом прежних организационных ошибок выделяемая в настоящее время государственная субсидия распределяется не только по величине посевных площадей, но и по объему получаемой продукции. Субсидию можно использовать для компенсации затрат на приобретение сельхозтехники для возделывания льна, разработку нового и модернизацию существующего оборудования, усовершенствование методов ведения сельского хозяйства, повышающих урожайность льна [11, 12].

Повышению урожайности должно способствовать расширение использования новых отечественных сортов льна-долгунца с высоким качеством волокна, отвечающим требованиям не только текстильной промышленности, но и других высокотехнологичных отраслей экономики. Высокое содержание волокна в стебле на уровне 38,1…39,8% позволяют получать сорта Сурский, Кром, А-29, Дипломат, Визит, Цезарь [13]. Повышенным содержанием льноволокна в стебле (до 40,6%) обладает сорт Стриж, находящийся с 2021 г. в стадии государственных сортоиспытаний. Максимальная урожайность волокна при его апробации составила 20,3 ц/га [14]. Интересны сравнительные данные продуктивности ряда коллекционных образцов льна-долгунца из Китая (V 51267, 97192-79, у 7S12-13, Vuan 2009, M0269-1, wsh2-5-4) [15]. Среднесортовой показатель урожайности составил 23,2 ц/га при максимальных значениях за годы испытаний 25,9…27,5 ц/га. При этом новый российский сорт Л-1 Согласие х Альфа не уступает китайским образцам, демонстрируя существенные преимущества перед образцами Hon Jku 350, Honkei 28 (Япония).

В общем объеме льноволокна, выработанного в 2022 году (21,9 тыс. т), доля длинного волокна составила всего лишь 3,6 тыс. т. В соответствии с планом вышеупомянутой «Комплексной программы» составляющая этого более ценного вида сырья должна возрасти к концу 2025 года до 40% [9]. Преимущественной сферой использования короткого волокна является производство котонина, подходящего для последующего использования на хлопкопрядильном оборудовании в смеси с другими волокнами. Совершенствованию технологических процессов получения данного вида сырья как альтернативе сокращению мирового производства хлопка уделяется большое внимание как в нашей стране, так и за рубежом [16, 17].

Важной и динамично развивающейся сферой применения льноволокна является индустрия композитов. На момент утверждения «Комплексной программы» доля этого направления использования льняных материалов составляла около 6% [10]. Расширение спектра применения льна в производстве композитных материалов будет формировать новые требования к объему и качеству льноволокнистой продукции.

Ранее считалось рациональным на получение неориентированного наполнителя полимерных композитов направлять наименее качественное короткое льняное волокно №2 и непрядомые отходы. В современной ситуации целесообразно учитывать передовой опыт мировых лидеров, в частности французской компании *Terre de Lin*, которая специализируется на производстве широкого ассортимента одно- и двунаправленных армирующих материалов из высококачественного волокна [18]. Компания *Depestele Group* (Франция) имеет специализированный центр для переработки в композитные материалы длинного льняного волокна [19]. Компания *Safilin* (Франция) наряду с выпуском текстильной льняной продукции имеет оригинальную технологию Safilin «Low Twist» [20] для производства ровинга из 100%-го специально подготовленного композитного льняного волокна с выдающимися и исключительными свойствами.

Указанные компании и еще семь членов *Alliance for European Flax-Linen & Hemp*

представили свои новинки и результаты сотрудничества с многочисленными промышленными партнерами на международной выставке композитных материалов JEC World 2024 (Париж). Специально организованная площадка «Деревни натуральных волокон» была выделена для демонстрации широкого ассортимента льняного сырья и композитных изделий для автомобильной, аэрокосмической, морской, спортивной, дизайнерской и бытовой отраслей. Премия JEC Innovation Awards 2024 года присуждена разработкам Саксонского института текстильных исследований с индустриальными партнерами, которые обеспечивают получение гибридных преформ для «зеленых» сноубордов на основе модифицированной конопляной ленты и углеродного волокна [21].

Как ни парадоксально, но сегодня отечественное льноволокнистое сырье не находит заинтересованного потребителя на внутреннем рынке. В частности, по данным департамента Смоленской области по сельскому хозяйству и продовольствию [22], в 2022 году в области произведено 12,5 тыс. тонн льнопродукции, в том числе 6,9 тыс. тонн короткого и 700 тонн длинного волокна. При этом около 70% льнопродукции со Смоленщины уходит на экспорт, в основном в Китай. Что же не позволяет превратить это сырье в востребованные биокомпозитные изделия?

*Задачи и методы подготовки льняного волокна для индустрии композитов*

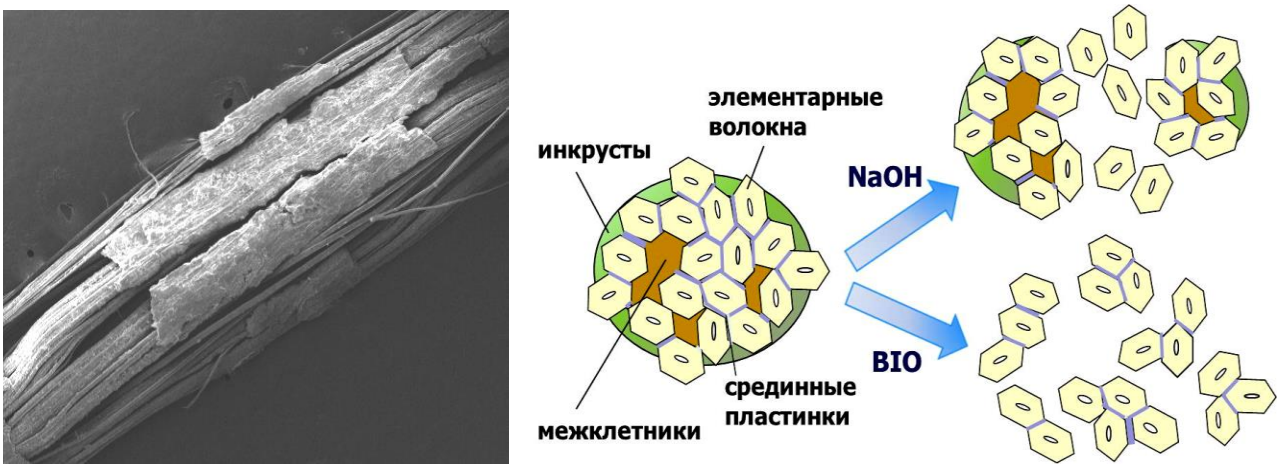
Одной из главных причин, тормозящих развитие российского производства льносодержащей композитной продукции, является межведомственная разобщенность производителей и потенциальных потребителей льноволокна. Необходимо искоренить устаревшие представления, что для использования в индустрии композитов достаточно провести механическое разволокнение непрядомых продуктов льнопереработки [23] или их измельчение [1]. Неконструктивна подгонка льняных материалов под рекомендуемые параметры длины волокнистого наполнителя в зависимости от способа получения композитного изделия: 1…2 мм – заливочные отверждающиеся компаунды; 3…12 мм – литьевые и экструзионные термопласты; 15…70 мм – прессование реактопластов [24]. Эффективность применения волокон возрастает с увеличением их длины, и для создания высокопрочных конструкционных материалов нужно максимально сохранять длину нативных льняных комплексов, которая составляет 170…250 мм.

Но главное, конечно, не длина армирующих компонентов. Мировая практика свидетельствует, что даже при введении неориентированного наполнителя в полимерную матрицу требуется предварительная подготовка волокна. Сначала определимся с вопросом, кто должен (или может) ее выполнять. Маловероятно, что эти функции возьмет на себя производитель композитов. Возможных вариантов три. По примеру компании *Terre de Lin* [18] это может быть производитель волокна, начинающий цикл подготовки еще с поля. Пример компаний *Depestele Group* и *Safilin* [19, 20] показывает, что производство специализированного ассортимента льняных материалов для композитов могут освоить текстильные льноперерабатывающие предприятия наряду с выпуском традиционной продукции. Наконец, эту нишу может занимать посредник, такой как польская компания *EcoTechnilin* – один из крупнейших европейских поставщиков льняных материалов для автомобилестроения [25].

Второй вопрос «Как осуществлять предобработку волокна?» является предметом обширных исследований и разработок, активность проведения которых необычайно возросла за последние 5 лет. В работе [26] приведены результаты подсчета в поисковой системе Google Scholar ежегодных публикаций, посвященных вопросам переработки льна и конопли, получения лубоволокнистого сырья и его модификации, начиная с 2003 г. За период с 2020 по 2023 г. их число удвоилось и составило более 1900 сообщений в год.

Цель данной статьи – обзор сформировавшихся подходов к подготовке льноволокнистых наполнителей, а также собственных представлений о возможных путях преодоления имеющихся трудностей.

В первую очередь подготовка волокна нужна для обеспечения прочного соединения с полимерной матрицей. На рис. 1, а представлено СЭМ-изображение участка трепаного волокна, которое демонстрирует присутствие на поверхности льняных комплексов остатков паренхимных тканей стебля (инкрустов). Наличие такой прослойки, безусловно, будет очагом сосредоточения наивысших напряжений, обусловливающих начало разрушения композита.




а) б)

Рис. 1

На рис. 1, б схематически отражены важные различия между химическими и биокатализируемыми методами удаления нецеллюлозных полимеров. Нестареющие на протяжении трех десятилетий классические методы обработки 5…10%-ными растворами NaOH и сегодня считаются наиболее экономичными и находят применение [27]. Однако в связи с малыми размерами гидроксил-ионов гидролиз полимерных примесей протекает во всем объеме льняных комплексов. При этом тонкие прослойки срединных пластинок разрушаются быстрее, а крупные межклеточные образования и инкрусты, скрепляющие большие группы волокон, остаются недоразрушенными при ограниченной продолжительности обработки, предупреждающей элементаризацию волокна.

Перевод сырья в элементаризованную форму нецелесообразен, поскольку сопряжен с отмечаемой авторами [3] нестабильностью свойств наполнителя в связи с проявлением анизотропии геометрических и механических параметров единичных волокон [28, 29]. С другой стороны, неравномерное дробление комплексов является основной причиной структурной неоднородности льняных преформ. Итальянские специалисты приводят результаты автоматизированного контроля толщины пряжи после щелочно-пероксидной подготовки волокна [30]. На каждой тысяче метров пряжи фиксируются более 10 тыс. участков с критическими отклонениями размера, в том числе более 800 утолщений, превышающих средний диаметр более чем в 5 раз. Если в тканях бытового ассортимента такие изъяны приводят лишь к ухудшению внешнего вида изделия, то в композитном материале каждый участок с крупными нерасщепленными образованиями нецеллюлозных полимеров представляет собой зону скрытого потенциального дефекта из-за неполной пропитки связующим.

Правильное проведение биохимической подготовки волокна позволяет добиться более равномерного дробления льняных комплексов за счет локализованного расщепления крупных образований связующих веществ лубяного пучка с сохранением тонких срединных пластинок [30, 31]. С этой целью важным критерием подбора ферментов является размер гло-

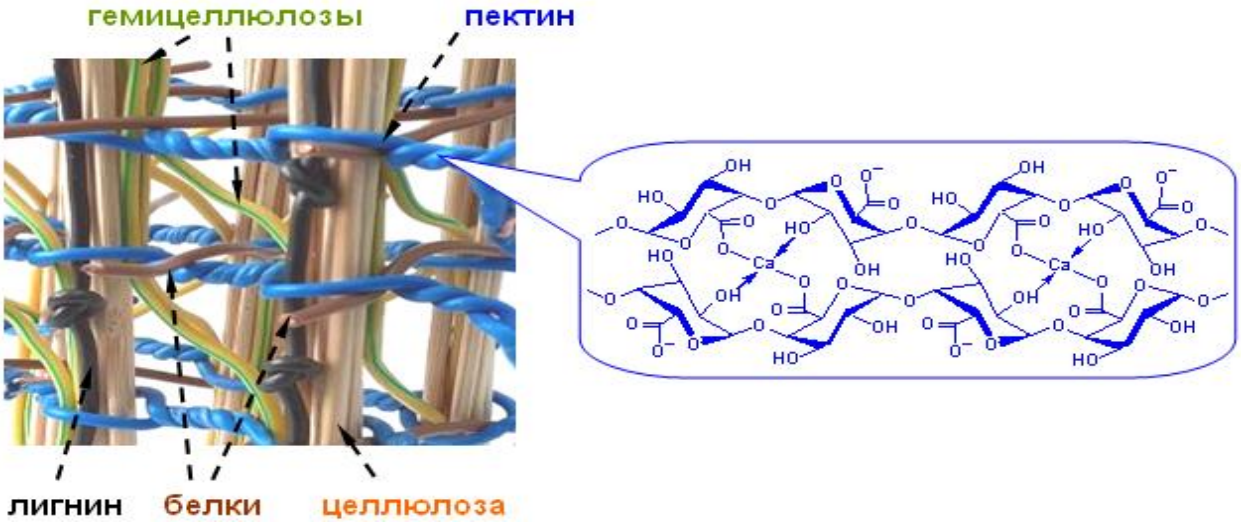
булы для ограничения их проникновения в зону тонких срединных пластинок [32].

Авторы [26] акцентируют внимание на недопустимости отождествления задач ферментативного воздействия в процессах вымачивания тресты (*bioretting*) и обработки выделенного волокна (*biodegumming*). Первый процесс является альтернативой классическим методам лугового расстила или тепловой мочки льна, основанным на колонизации сырья микроорганизмами, состав и результат действия которых трудно спрогнозировать. При этом возможны гибридные варианты, когда обработка стеблей нужными видами ферментов используется как регулятор развития спонтанной микрофлоры [33]. Быстрая ферментация «нужных» питательных веществ позволяет сориентировать продуцирующую систему неспецифических сапрофитов на выработку энзимов для ассимиляции соответствующих биополимеров.

Биореттинг завоевывает все большее внимание как самостоятельный процесс [34, 35], поскольку резко (до нескольких часов) сокращает длительность ферментативной трансформации тканей флоэмы, облегчает выделение лубяных пучков, в том числе из сырых стеблей без длительного их высушивания, а также способствует повышению качества волокна. Последнее обусловлено снижением интенсивности механических воздействий в мяльно-трепальном оборудовании, что приводит к появлению нежелательных структурных дефектов в клеточной стенке волокна [36].

В процессах биореттинга лубяные пучки практически не попадают в зону действия ферментов. Наиболее существенный эффект обеспечивает деструкция пектиновых веществ, основная масса которых (75…80% от общего содержания в стебле) сосредоточена в эпидермисе и лубяной паренхиме. Причем в зависимости от степени этерификации карбоксильных групп в полимере лучшие результаты достигаются при использовании либо пектиназ, либо пектинлиаз для разрушения соответственно низко- или высокометоксилированного пектина. В унисон с нашими взглядами авторы [37] считают пектин наиболее трудно расщепляемым компонентом и отмечают важность адресного подбора консорциума ферментов с учетом особенностей строения полимера в разных сортах льна [38].

Операция биореттинга не исключает применения ферментов для дегуммирования волокна, то есть для удаления остатков клеящих веществ из выделенных лубяных пучков. Цели этой операции отражает маршрут «BIO» на рис. 1, б. Для ее реализации требуется иной состав ферментов.




а) б)

Рис. 2

На рис. 2 показана структурная модель дислокации биополимеров в льноволокнистом материале (а) и схема межцепных сшивок макромолекул пектина (б). Схема

на рис. 2, а в равной степени может отражать как упорядоченное расположение волокон в структуре льняных комплексов, так и взаимную ориентацию целлюлозных фибрилл в структуре клеточной стенки. В направлении целлюлозных фибрилл ориентированы макромолекулы гемицеллюлоз. Они поочередно примыкают на небольших участках к соседним целлюлозным образованиям, а при переходах заполняют межфибриллярные пространства. Полезно учитывать, что в межволоконных образованиях связующих веществ гемицеллюлозные соединения преимущественно сформированы высокоразветвленными макромолекулами галактоглюкоманнанов, а в клеточной стенке волокна преобладающими компонентами являются ксилан, глюко- и арабиноксиланы [39].

Связующая роль пектиновых веществ как в структуре лубяного пучка, так и в других растительных тканях стебля обусловлена способностью их макромолекул взаимодействовать друг с другом за счет межцепных сшивок галактуронатных звеньев ионами кальция с формированием стабильных конформационных образований «*egg-box*» («яичный лоток») (рис. 2, б). Участки полиуронидных цепей между упорядоченными блоками «*egg-box*» оплетают целлюлозные фибриллы и элементарные волокна с примыкающими к ним гемицеллюлозами, создавая сетчатые структуры. Пространственные сетки пектина дополнительно фиксируются за счет взаимодействия их карбоксильных групп с аминогруппами белковых веществ, макромолекулы которых ориентированы ортогонально по отношению к направленности целлюлозы и полиуронидных цепей. Таким образом формируется трехмерная сшитая система углевод-белкового комплекса связующих веществ, именуемая протопектином.

Полиферментная композиция для дегуммирования льноволокнистого сырья должна прежде всего содержать катализаторы разрушения гексозанов, на долю которых приходится около 80% массы межволоконного углевод-белкового комплекса, а также ферменты, деструктирующие пектин. Большое внимание исследователи уделяют вариантам дополнительного введения в биопрепараты ферментов другой субстратной специфичности. Выбирая наиболее важные сведения о результатах комбинированных воздействий, следует обратить внимание на многократно подтверждающийся эффект повышения гидрофильных свойств лубоволокнистых материалов при введении в полиферментный коктейль ксиланаз, например [40]. Такой результат является одним из целевых эффектов при подготовке волокна для текстильных приложений, но абсолютно нежелателен при модификации наполнителя полимерных композитов.

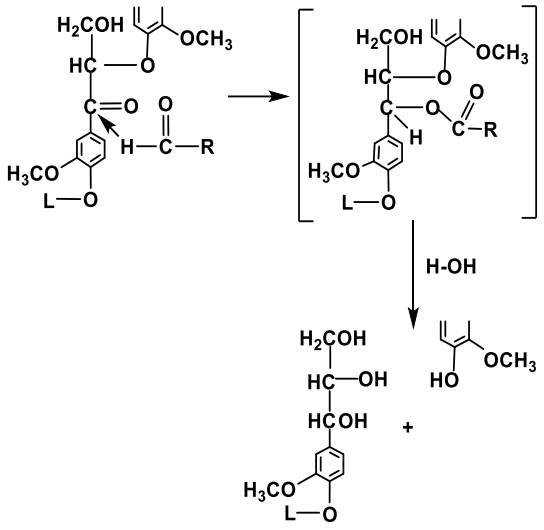
Особое внимание требуется при выборе режима деструкции лигнина, поскольку этот полимер, зарождаясь в углах растительной клетки, обеспечивает продольное скрепление (спайку) элементарных волокон в льняных комплексах и, следовательно, определяет их длину после операции дегуммирования. На поздних стадиях созревания льна происходит разрастание лигнина из стыковых спаек в область межклетников с формированием межволоконных одревеснений – автономных образований с жесткосшитой сетчатой структурой. Повышенное содержание одревеснений характерно для комлевых участков льняного стебля и перезревшего льняного сырья. Присутствие одревеснений затрудняет качественное дробление лубяных пучков и увеличивает долю волокнистых отходов льнопереработки.

Имеется немало рекомендаций по использованию для делигнификации ферментов-оксидоредуктаз, в частности лакказы [26]. Однако в этом случае трудно избежать разрушения стыковых спаек. Этот нежелательный эффект сопутствует и многим другим известным стратегиям делигнификации растительного сырья, которые детально систематизированы в недавнем обзоре китайских ученых [41].

Локализованную деструкцию межволоконных одревеснений с сохранением продольных стыковых спаек обеспечивает прорывной метод биомодификации волокна, в котором продукты биодеструкции полисахаридных примесей применяются в

качестве реагентов для протекания редокс-превращений в макромолекулах лигнина [31, 32]. Причем подбор размера ферментов для купирования биокатализируемых процессов и генерации редуцирующих агентов областью межклетников и инкрустов, окружающих межволоконные образования лигнина, обеспечивает непосредственную близость участников окислительно-восстановительной реакции и условия для достижения необходимого адресного воздействия в определенных структурных зонах волокнистого материала.

Подбор ферментов для реализации разработки базируется на результатах исследования восстановительной активности растворов альдоз в разных стереоизомерных формах [42]. Установлено, что низкомолекулярные сахара при нагревании в щелочной среде подвергаются ретроальдольному распаду, образуя смесь альдегидов R-CH=O с убывающей длиной цепи (от альдотетрозы до формальдегида), которые в совокупности проявляют высокие редуцирующие свойства [42]. Растворы ксилозы, галактозы и галактуроновой кислоты обеспечивают достижение восстановительного потенциала на уровне 1000…1300 мВ, что достаточно для инициирования следующих взаимосвязанных превращений в макромолекуле лигнина (реакция 1):




Восстановление карбонильной группировки протекает по механизму нуклеофильного присоединения и оказывает дестабилизирующее влияние на прилегающую эфирную связь, что приводит к ее гидролитическому разрыву. Экспериментальное подтверждение протекания указанных процессов при ферментации редуцирующих сахаров в структуре биомодифицируемого льноволокнистого материала получено с использованием ряда независимых методов [43]. В том числе по результатам компьютерной декомпозиции ИК-спектров лигнина проведена количественная оценка согласующихся отклонений интенсивности 17 индивидуальных полос, которые характеризуют изменение состояния функциональных групп, участвующих во взаимодействиях [44].

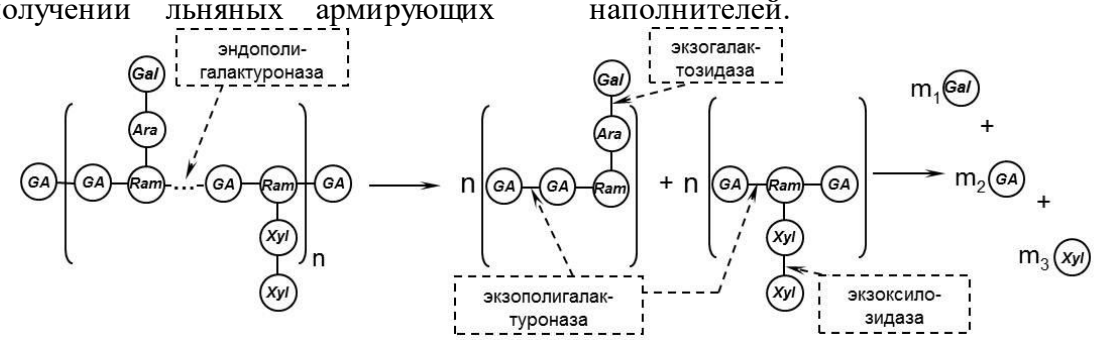
Для генерации необходимого количества наиболее активных редуцирующих сахаров базовая полиферментная композиция должна быть дополнена группой деполимераз экзогенного (осахаривающего) действия. Такие ферменты атакуют концевые участки полимерной (предпочтительно олигомерной) цепи с отщеплением мономерных или димерных остатков.

При этом целесообразно учитывать специфику гетерополимерного строения пектинов в разных структурных зонах флоэмы льняного стебля. В инкрустирующих остатках лубяной паренхимы пектиновые вещества представлены сильно разветвленными макромолекулами рамногалактуронана II, а в межклетниках лубяных пучков – менее разветвленной формой рамногалактуронана I. Основная цепь этих гетерополимеров преимущественно состоит из мономеров галактуроновой кислоты (*GA*), а боковые ответвления у рамнозных остатков (*Ram*) содержат мономеры нейтральных сахаров, том числе звенья ксилозы (*Xyl*) и галактозы (*Gal*).

Следовательно, усиление действия основного деполимеризующего фермента эндополигалактуроназы дополнительным количеством экзополигалактуроназы, экзогалактозидазы и экзоксилозидазы может обеспечить глубокую конверсию полиуронидных соединений с образованием мономеров *GA*, *Gal* и *Xyl*.

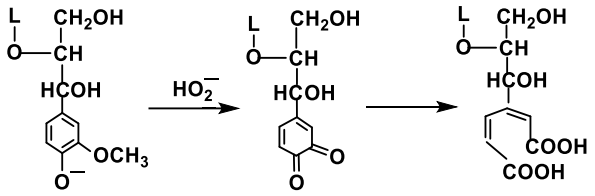
Нужно обратить внимание на отличие технологических целей в использовании биохимической трансформации лигнина в процессах текстильного производства и

при получении льняных армирующих наполнителей.

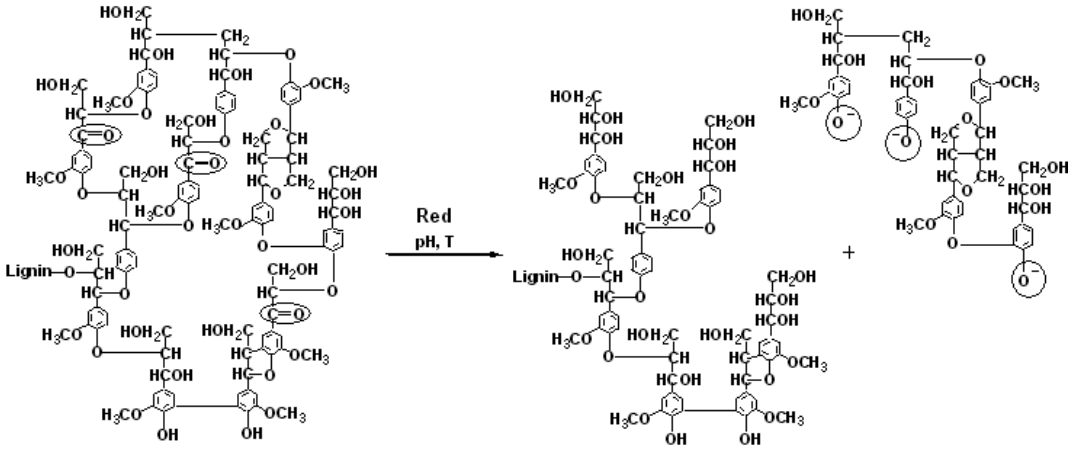



Для повышения потребительских свойств льняной продукции бытового назначения необходимо обеспечить максимальный уровень делигнификации волокна и обесцвечивание хромофорной системы оставшейся части полимера. В связи с этим деполимеризация лигнина и увеличение содержания фенилпропановых звеньев в оксиарильной форме по реакции (1) используются для повышения эффективности последующей окислительной деструкции с разрывом бензольного кольца.

При подготовке волокна для индустрии композитов удаление лигнина (делигнификация) не требуется. Укрупненным структурам полимера в межволоконных одревеснениях можно найти полезное техническое применение.




Известно, что карбонильные группы, участвующие в реакции (1), присутствуют в каждом четвертом фенилпропановом звене полимера. Следовательно, полное их восстановление сопровождается разрывом 25% эфирных связей между структурными единицами. Это обеспечивает дефрагментацию межволоконных образований лигнина с получением продуктов в нанодисперсном состоянии:




Перевод лигнина в наноразмерную форму доказан с применением методов дифференциальной и интегральной УФ-спектроскопии [44]. Образцы биомодифицированного лигнина показали свойственное препаратам нанолигнина 100%-ное пропускание на длинах волн более 400 нм, т. е. абсолютную прозрачность в видимой части спектра. При этом повышение в 3,6 раза поглощения при длине волны 280 нм отражает усиление фотозащитных свойств деполимеризованного лигнина.

Применение маломодульного режима биомодификации льняного волокна создает условия для диффузии малоразмерных частиц деполимеризованного лигнина в структуру элементарного волокна [45]. Это может способствовать самовосстановлению

(*self-healing*) внутренних дефектов элементарного волокна, дополнительно армировать межклеточные прослойки связующих веществ, тем самым устраняя или как минимум уменьшая количество ослабленных зон в структуре волокнистого наполнителя. Сопоставление свойств образцов льняной ткани, прошедших первую стадию ферментативной обработки и генерации редуцирующих сахаров, без второй стадии термоинициируемой трансформации лигнина либо после ее проведения показало, что полный цикл обработки повышает разрывную нагрузку ткани в 1,4…1,7 раза при снижении коэффициента вариации показателя в 2…2,7 раза.

Упрочняющую роль деполимеризованного лигнина демонстрируют данные усиления его фотостабилизирующего влияния. При воздействии УФ-излучения на образцы, прошедшие только первую стадию биомодификации, прочность материала при растяжении понижалась в 1,4 раза. Следовательно, сетчатые структуры лигнина в межволоконных одревеснениях не защищают волокно от фотодеструкции. Только после полного цикла биомодификации в результате миграции деполимеризованного лигнина в структуру элементарных волокон обеспечивается улучшение светостойкости ткани и снижение потерь прочности при инсоляции в 1,6…2 раза.

Предобработка натурального волокна является обязательной операцией в активно развивающихся процессах получения гибридных композитных материалов с частичной заменой синтетических волокон. Актуальные при этом задачи связаны с обеспечением качественной адгезии связующего к волокнам с разной степенью полярности. Улучшение межфазных взаимодействий обеспечивают методы гидрофобизации поверхности волокна на основе реакций ацетилирования, бензоилирования и алкилирования гидрофильных групп целлюлозы, обработки силаном, малеиновым ангидридом, стеариновой кислотой и другими сшивающими агентами.

Отмечая практическую значимость данного вида специальной подготовки натуральных волокон, мы не будем дублировать описание технологических основ вышеперечисленных процессов и проводить сравнение их эффективности. Исчерпывающий анализ всего многообразия используемых вариантов химической модификации натуральных волокнистых материалов представлен, например, в недавно опубликованном обзоре [45]. Наряду с повышением физико-механических характеристик получаемых композитов указывается и повышение их влагостойкости. Сорбцию воды в парообразном и жидком состоянии удается снизить на 20…40% и даже более чем в 2 раза. Но полностью блокировать все гидрофильные группы в объеме волокна и добиться абсолютной влагостойкости композитных материалов эти методы не позволяют.

Однако именно гидрофильность натуральных, в том числе льняных, волокон создает наибольшие сложности в получении высокопрочных армированных полимеров [46]. Сложности возникают уже на стадии формования композитов, поскольку равновесное влагосодержание волокна существенно варьирует при колебаниях относительной влажности воздуха в помещении, вызывая колебания прочности изделий. Уровень влагосодержания влияет на механические свойства волокон и их деформационное поведение в полимерной матрице, провоцирующее разрушение межфазного слоя. Сорбированная влага нарушает адгезионные связи между волокном и связующим. Однако и сушка волокна до формования приводит к понижению уровня прочностных свойств композитного материала. Неблагоприятные условия возникают при циклическом увлажнении композитов с натуральным волокном в связи с размерной нестабильностью армирующего наполнителя в результате набухания при поглощении воды или усадки при высыхании. Это проявляется в низкой устойчивости при гигромеханических воздействиях и преждевременном старении изделий.

Отмеченные методы гидрофобизации волокна, а также гибридизация наполнителя с наружным расположением слоев из синтетических волокон уменьшают негативные последствия гидрофильности

льняных материалов [47]. Вместе с тем создание влагостойких биокомпозитов является актуальной нерешенной проблемой.

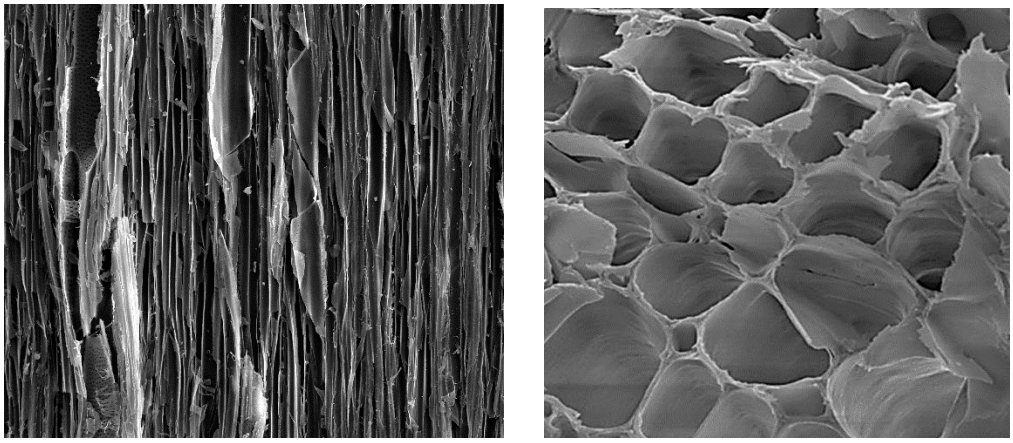
*Биомиметические подходы к получению влагостойких композитных материалов*

Термин «биомиметика» означает подход к техническому воспроизведению идей и решений, заимствованных из живой природы. Близким к нашим проблемам решением является, например, создание водостойких и самоочищающихся покрытий, реализующих так называемый «эффект лотоса». Защитные свойства и избирательная проницаемость кутикулы растений воспроизводятся в биомиметических мембранных материалах с регулируемой проницаемостью, применяемых в медицинской практике. Известны примеры получения полимерных покрытий, имитирующих перламутровую структуру моллюсков, а также композитных материалов, копирующих строение стержня птичьих перьев или сотовую структуру панциря каракатицы.

В технологии подготовки льняного волокна для композитов также имеются примеры вдохновленных природой решений для снижения его влагопоглощения. В многочисленных работах, и в частности в обзоре [47], упоминается технология подготовки льняного волокна Duralin. Эффективность использования такой модификации льноволокнистого наполнителя известна более четверти века, но суть метода долгое время не разглашалась.

Сегодня известно, что технология Duralin воспроизводит свойства непроницаемой кутикулы растений. В основе метода лежит вымачивание стеблей льна в автоклаве при температуре 160…180°С для гидролиза паренхимных тканей. После высушивания стебли подвергают прогреву горячим воздухом или перегретым паром при температуре 150…180°С в течение как минимум 30 мин. После такой обработки облегчается процедура выделения волокнистых пучков. Целевой эффект подавления влагопоглощающей способности волокна обеспечивается за счет превращения продуктов гидролиза лигнина и гемицеллюлоз в отверждающиеся водостойкие смолы. Другими словами, технология Duralin обеспечивает получение непроницаемой запеченной корочки на поверхности волокна. На данный момент технология потеряла актуальность, поскольку прочность взаимодействия между волокнами в пучке не соответствует силе межфазного сцепления наполнителя с полимерной матрицей.

Мы обратили внимание на наличие интересного объекта миметики непосредственно в структуре льняного стебля. Основная ткань его древесной части – ксилема – имеет сходный с лубяными пучками биополимерный состав. И вместе с тем ее стенки проявляют исключительную устойчивость к набуханию в условиях непрерывного контакта с впитываемой из почвы влагой. Ключ к созданию эффективных биомиметических решений может быть получен на базе углубленных знаний морфологии и механики растений и выявления взаимосвязи между формой, структурой и функцией копируемого объекта.

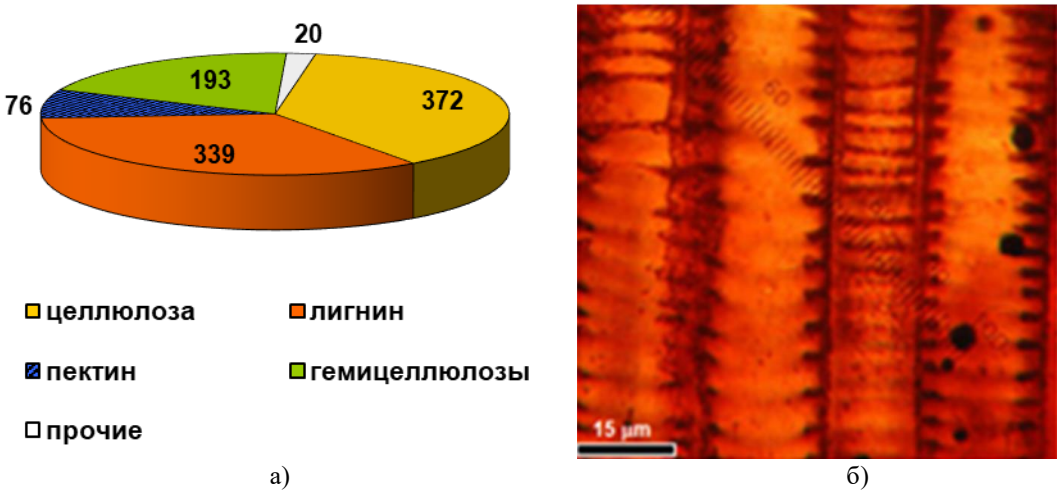


а) б)

Рис. 3

На рис. 3 приведены СЭМ-изображения сколов ксилемы льна в продольном (а) и поперечном (б) направлении. Как видно, эта ткань представляет собой сотовую систему полых каналов (сосудов) на всю длину стебля, которые обеспечивают перенос почвенной влаги и питательных веществ.

В отличие от древесных растений, в которых имеется подразделение на механические и проводящие ткани, древесная часть льняного стебля не имеет древесинных волокон (либриформа). В связи с этим льняная ксилема выполняет не только транспортные, но и механические функции, обеспечивая необходимую прочность растению, имеющему уникальное соотношение длины и толщины стебля. При этом толщина клеточных стенок в сотовой структуре ксилемы льна составляет всего 2,5…5 мкм при ширине каналов до 30 мкм.




а) б)

Рис. 4

Повышенный уровень механической прочности ксилемы достигается благодаря высочайшему удельному содержанию лигнина. На рис. 4 представлены диаграмма массовой доли полимеров в костре льна (а) и снимок флуоресцентного окрашивания лигнина в стенках ксилемы красителем сафранин О (б). Как видим, количество лигнина сопоставимо с содержанием целлюлозы. При этом плотность выделенного лигнина льняной ксилемы составляет 1,12 г/см$^3$, что в 1,34 раза меньше плотности целлюлозы. Несложно подсчитать, что объем, занимаемый в клеточной стенке лигнином, в 1,25 раза превышает составляющую макромолекул целлюлозы.

Генетическая программа развития клеток ксилемы предусматривает биосинтез целлюлозы только в первой фазе – на стадии удлинения клеток. Во второй фазе – на стадии утолщения клеточных стенок – происходит разрастание лигнина в форме толстых спиралей, заполняющих пустоты между фибриллами целлюлозы. К моменту созревания льна в стенках ксилемы формируется монолитный лигниновый каркас, который дает сплошное окрашивание красителем сафранин О (см. рис. 4, б).

Тем не менее в предыдущих сообщениях мы отмечали наличие пористой системы в клеточных стенках ксилемы. Удельная поверхность мезопор составляет около 10 м$^2$/г, а полная водопоглощающая способность сотовой структуры костры при 25°С достигает 6…6,2 г/г [48, 49]. Примечательно, что при сохранении природной гидрофильности полисахаридных компонентов частицы костры не изменяют линейных размеров после 24-часовой выдержки в воде. То есть лигниновый каркас сдерживает набухание стенок ксилемы. Можно ли создать подобие такого же каркаса в клеточной стенке льняного волокна, толщина которого составляет 15…25 мкм?

С этой целью в дальнейших исследованиях ориентируемся на применение передовых технологических процессов формования гибридных композитов с использованием двух типов связующего [50]. На первой стадии проводится предварительное нанесение жидкой смолы методами пропитки или 3D-печати. Обработка позволяет заполнить межволоконные пустоты, придать заданную форму детали и обеспечить фиксацию слоев наполнителя перед обработкой матричной смолой. Двухстадийное формование позволяет резко сократить образование пустот при получении изделий сложной объемной формы и повысить качество межфазной адгезии. Выбор связующего для первой стадии обработки предопределяет изменение влагопоглощающей способности изделия. В частности, применение поливинилового спирта для обработки кенафа и бамбукового волокна повышало влагоемкость полипропиленовых композитов, в то время как обработка спиртовым раствором фенольной смолы обеспечивала снижение водопоглощения в 2,5 раза [50].

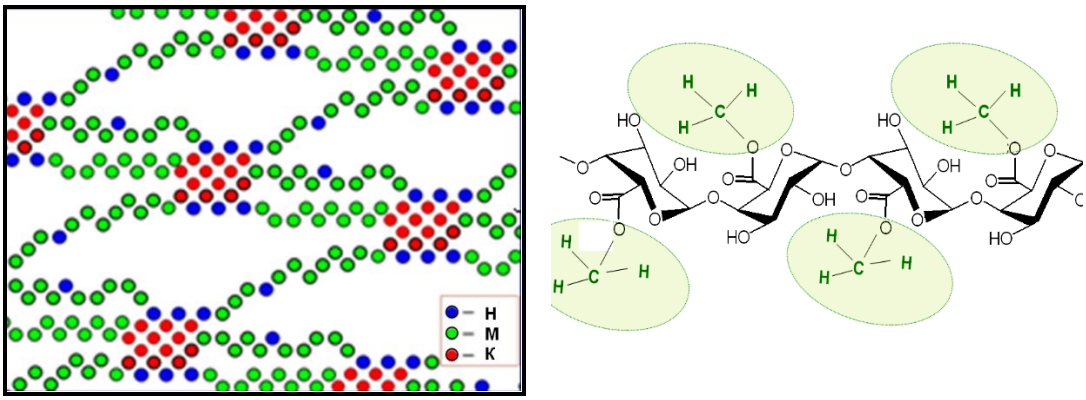
Необходимые реологические свойства композиции для предварительной пропитки армирующего материала достигаются с применением модификаторов вязкости (разбавителей) или смол с пониженной вязкостью. Перспективной группой синтетических смол для использования в качестве низковязкого вяжущего являются олигоэфиракрилаты. Акрилаты – это дешевые, легко обрабатываемые и универсальные мономеры, которые могут подвергаться цепным или ступенчатым реакциям полимеризации, в том числе с использованием ультрафиолетового отверждения. Выявленная способность олигоакрилатов к взаимодействию с мономерными единицами лигнина [51] является дополнительным аргументом для их применения на стадии предварительного связывания слоев лигноцеллюлозного волокнистого наполнителя перед обработкой матричной смолой.

В работе [52] проанализированы механические, термические и морфологические свойства гибридных композитных материалов, получаемых с использованием термореактивных полиэфирных смол на акриловой основе с показателями вязкости, достигающими 2,5 Па·с. Композитные материалы высокого качества удалось получить только для варианта гибридизации лубяных волокон с более тонкими базальтовыми волокнами. В сравнении с этим пропитка волокон льна и кенафа обеспечивала недостаточный уровень механических свойств композитов при низком содержании смолы в структуре лубяных волокон. Авторы объясняют такой результат тем, что волокна луба грубые и состоят из нерегулярных пучков с переменным количеством элементарных волокон. Вместе с тем авторы не приводят данных о степени заполнения внутренней поровой структуры лубяных волокон используемыми смолами. Результаты оценки влагопоглощения и влагостойкости гибридного композита также не приводятся. Возможно, низкое использование потенциала лубяных волокон связано с повышенной вязкостью связующего. Практика производства композиционных материалов методом жидкостного композитного формования (LCM) подтверждает, что требуемая вязкость должна быть не более 1 Па·с, а предпочтительно – менее 0,6 Па·с [53].

В предыдущем сообщении [54] мы показали, что эффективность заполнения пористой структуры волокна маловязкими жидкостями может быть повышена при увеличении диаметра мезопоровых пространств в клеточной стенке волокна, а также за счет снижения угла смачивания стенки капилляра. Очевидно, в этом направлении и должен быть ориентирован процесс специализированной биоподготовки льноволокнистого материала для синтеза водостойких гибридных композиционных материалов.

В данном случае потребуются ферменты с размером глобулы не более 10…30 нм для эффективной работы в объеме срединных пластинок и в периферийных слоях клеточной стенки волокна. Причем для пектин-деструктирующих биокатализаторов целесообразно ориентироваться на верхнюю границу размерного диапазона. Это обусловлено тем, что по мере приближе-

ния к целлюлозе степень разветвления макромолекул пектина снижается и повышается степень его метоксилирования. Моделирование блочно-ячеистой структуры макромолекулярных сеток пектина показало [55], что все галактуронатные звенья с этерифицированной карбоксильной группой сосредотачиваются в ветвях ячеек, оплетающих целлюлозные микрофибриллы (см. рис. 2). Пектин клеточной стенки льняного волокна имеет в своем составе более 60% метоксилированных галактуронатных звеньев. С учетом долевого соотношения звеньев в незамещенной (Н), кальций-пектатной (К) и метоксилированной (М) формах на рис. 5 показано наиболее вероятное распределение мономерных единиц между сшивающими блоками («*egg-box*») и гибкими ответвлениями ячеек (а), а также структурная формула участка полиуронидной цепи в ответвлениях ячеек (б).




а) б)

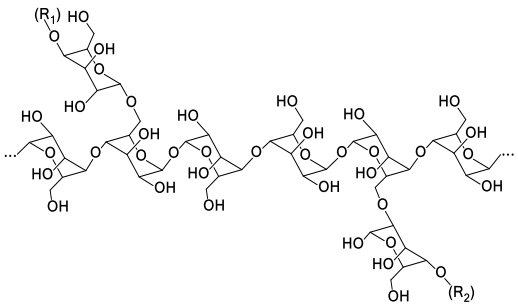
Рис. 5

В организации блоков «*egg-box*», как следует из рис. 2, б, принимают участие звенья в К- и Н-формах. Весь их резерв задействован в формировании межцепных сшивок, которые создают трехмерную систему многократно переплетающихся полиуронидных цепей (рис. 5, а). Для нас важно, что ответвления ячеек в пектине клеточной стенки льна на 94% состоят из М-звеньев. Тетраэдрическая ориентация атомов водорода в метильных группах формирует гидрофобные «зонтики», экранирующие электроноакцепторные центры гидратации (рис. 5, б). Неслучайно высокометоксилированные пектины считаются наименее гидрофильными из известных полисахаридов, и этот эффект с успехом используется для стабилизации эмульсий «масло в воде» в пищевой промышленности [56].

Таким образом, слой полиуронидных цепей, оплетающий микрофибриллы целлюлозы, является естественной защитой от электрофильной атаки на гликозидную связь в макромолекулах целлюлозы со стороны ионов гидроксония $H_3O^+$, образующихся при диссоциации сорбированных молекул воды. Следовательно, на данной стадии подготовки льняного армирующего наполнителя целесообразно исключить присутствие в полиферментной композиции малогабаритных (менее 30 нм) ферментов, катализирующих гидролиз метоксильных групп (пектинэстераза) или реакцию элиминирования высокометоксилированного пектина (пектинлиаза, она же пектинтрансэлиминаза).

Столь же критично необходимо подходить к подбору ферментов для разрушения гемицеллюлозных соединений. В этом случае полезно определить преимущественное значение для создаваемой композитной продукции упругодеформационных свойств льноволокнистого наполнителя или подавления его гидрофильности. Если достижение водостойкости армированного полимера не является приоритетным требованием, то компоненты межфибриллярного лигноуглеводного комплекса целесообразно оставить без повреждений [57]. В сохранении упругих свойств волокна большая роль принадлежит глюкоманнанам, обладающим ветвящимся строением макро-

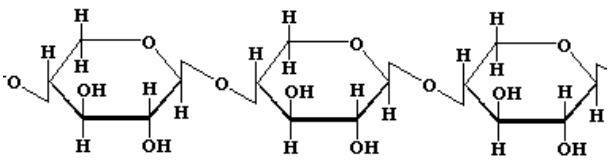
молекулы с разнонаправленным расположением боковых ответвлений:



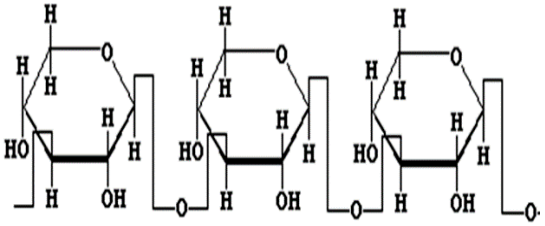
Эти полисахариды характеризуются высокой частотой ветвлений с большой длиной боковых цепей, отраженной на схеме (5) символами углеводных радикалов $R_1$ и $R_2$. Гибкость волокна обусловлена возможностью продольного смещения макромолекул глюкоманнанов без нарушения связей между боковыми ответвлениями и возвращения в исходное состояние после снятия внешней нагрузки. Природная способность ветвящихся гемицеллюлоз к релаксации внутренних напряжений позволяет называть их «мышцами» растений [58], которые помогают любому стебельку выпрямиться после воздействия порыва ветра или, к примеру, ноги человека.

Однако, если повышение влагостойкости имеет первостепенное значение, удалять разветвленные глюко- и галактоманнаны необходимо обязательно, обеспечивая требуемое увеличение диаметра пор для проникновения низковязкой смолы. А для снижения угла смачивания стенки капилляра полезно учитывать, что ближайшим соседом целлюлозы в растительной природе (и лен в этом не исключение) является ксилан.

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



В клеточной стенке льняного волокна присутствуют ксиланы, макромолекулы которых построены из остатков D-ксилопиранозы, соединенных β-(1→2)- или β-(1→3)-гликозидными связями:



Благодаря односторонней ориентации вторичных гидроксилов макромолекулы ксилана локализуются вдоль фибрилл целлюлозы с образованием множественных водородных связей при участии функциональных групп обоих полимеров. В результате на поверхности микрофибрилл целлюлозы формируется оболочка из макромолекул ксилана без наружно ориентированных гидрофильных группировок. Такое внешнее покрытие микрофибрилл обусловливает способность природных целлюлозных материалов смачиваться неполярными жидкостями.

В работе [54] показано, что биообработка льняного волокна композицией на основе маннаназы и пектиназы обеспечивает 3-кратный прирост сорбции дизельного топлива. В то же время при дополнительном введении ксиланазы в технологический раствор для биомодификации волокна увеличение сорбционной емкости сокращалось до 2,2…2,3 раза.

Прототипом для создания упругого экзоскелета в структуре льняного наполнителя является метод наноструктурной организации высокоразветвленного межфазного слоя в формообразующих деталях одежды с проникновением связующего в поровую структуру волокнистого материала [59]. Стадии формирования графт-сополимерной структуры межфазного слоя иллюстрирует рис. 6.

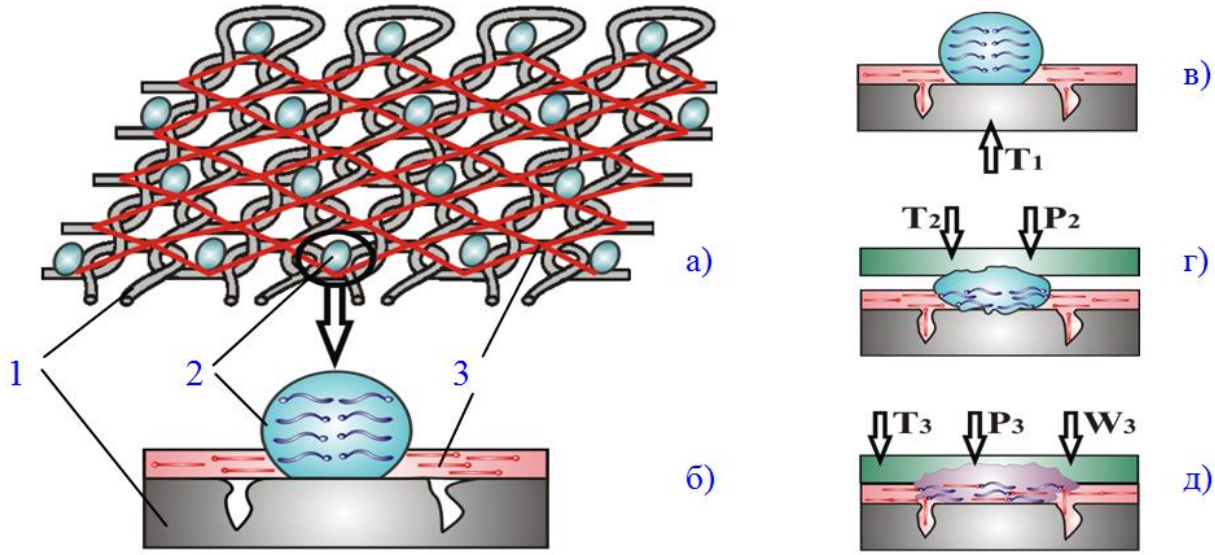



Рис. 6

Метод реализует препреговую технологию получения модифицированного термоклеевого прокладочного материала (МТПМ). На лицевую сторону типового дублерина (1) с дискретным распределением термоплавкого адгезива (2) трафаретным способом наносится дисперсия прививаемого олигомера (3) – стадии «а» и «б». Размер частиц в дисперсии и условия подсушивания прокладочного материала ($T_1$ меньше температуры плавления адгезива $T_П$) обеспечивают проникновение олигомера во внутриволоконные поры – стадия «в». Подготовленный таким образом МТПМ готов к использованию, которое проводится в две стадии: предварительное скрепление (дублирование) с основным материалом швейного изделия (стадия «г») и заключительная влажно-термическая обработка (стадия «д»). Прессование на стадии «г» осуществляется с нагревом до температуры $T_2 > T_П$, но ниже температуры реакции между полимерами $T_Р$. Стадия «д» осуществляется после сборки деталей изделия и придания ему объемной формы, которая фиксируется в результате синтеза графт-сополимерной структуры межфазного слоя пропариванием дублированного пакета при $T_3 > T_Р$.

Регулирование дисперсности прививаемого олигомера позволяет дозировать образование ответвлений, проникающих в структуру волокна и армирующих прослойку адгезива между материалами дублированного пакета. Изменение площади трафаретного нанесения олигомерной дисперсии позволяет регулируемо повышать жесткость дублированных деталей одежды до 10 раз по сравнению с результатами применения типовых прокладочных материалов и отказаться от использования громоздких многослойных пакетов для градиентного изменения уровня жесткости. При этом прочность армированного клеевого соединения материалов в дублированном пакете возрастает в 1,3…1,6 раза.

Обработка волокнистого материала армирующей дисперсией может быть совмещена с введением функциональных добавок, например, для повышения термо- и огнестойкости композита. В частности, нами разработан оригинальный прием получения органо-неорганического межфазного слоя с применением коллоидного диоксида кремния, который обеспечил дополнительный прирост жесткости дублированного пакета до 5,6 раза при повышении его упругости в 33 раза [60].

*Заключение*

Ускорение отечественного производства биокомпозитов является важным шагом в обеспечении технологического суверенитета страны. Создание инфраструктуры и освоение методов специальной подготовки льноволокнистых наполнителей для индустрии композитов может стать действенным рычагом для преодоления

последствий многолетней рецессии в отечественном льноводстве.

ЛИТЕРАТУРА


1. *Парсанов А.С., Антонова М.В., Красина И.В.* Применение конопли в производстве композитных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 6. С. 292…297. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_292.

2. *Румянцев Е.В., Степанов С.Г., Киселев М.В. и др.* Полимерные композиционные материалы на волокнистой основе: тенденции развития, характеристики, научные направления и технологии // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 6. С. 14…20. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_14.

3. *Дебердеев Т.Р., Андрианова К.А., Амирова Л.М.* Обзор путей развития и применения полимерных волокнистых композиционных материалов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 6. С. 5…13. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_5.

4. *Лаврентьева Е.П., Санина О.К., Белоусов Р.О.* Глубокая переработка лубяных волокон – путь к возрождению национальных традиций России // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2022. № 3. С. 130…139. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_3_130.

5. https://www.precedenceresearch.com/biocompsites-market (accessed: 15.01.2025).

6. *Басова Н., Новиков Э.* Анализ производства лубяных культур в России за период импортозамещения // Технические культуры. Научный сельскохозяйственный журнал. 2023. Т. 3. № 2. С. 54…63. – https://doi.org/10.54016/SVITOK.2023.67.29.007.

7. http://www.kremlin.ru/acts/assignments/orders/63565 (дата обращения: 15.01.2025).

8. https://rosstat.gov.ru/ storage/mediabank/posev-4cx_2024.xlsx (дата обращения: 15.01.2025).

9. https://www.rosflaxhemp.ru/ zhurnal/informacija-i-analiz.html/id/6729 (дата обращения: 15.01.2025).

10. *Ростовцев Р.А., Черников В.Г., Ущаповский И.В.* Основные направления модернизации льняного агропромышленного комплекса России // Вестник аграрной науки. 2019. № 1. С. 19…30. – https://doi.org/10.15217/issn2587-666X.2019.1.19.

11. *Закшевский В.Г., Новиков В.М., Полунина Н.Ю.* Развитие конопневодства и льноводства в России: тенденции, проблемы, перспективы // Технические культуры. Научный сельскохозяйственный журнал. 2023. Т. 3. № 2. С. 64…72. – https://doi.org/10.54016/SVITOK.2023.81.57.008.

12. *Пучков Е.М., Ущаповский И.В., Попов Р.А.* Перспективы развития льняного подкомплекса Российской Федерации на примере Тверской области // Техника и оборудование для села. 2022. № 8. С. 2…5. – https://doi.org/10.33267/2072-9642-2022-8-2-5.

13. *Рожмина Т.А., Янышина А.А.* Изменчивость содержания волокна в стеблях у различных сортов льна-долгунца // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2023. Т. 24. № 4. С. 562…571. – https://doi.org/10.30766/2072-9081.2023.24.4.562-571.

14. *Степин А.Д., Рысев М.Н., Рысева Т.А. и др.* Новый раннеспелый сорт льна-долгунца для условий Северо-Запада России // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2023. Т. 24. № 4. С. 572…580. – https://doi.org/10.30766/2072-9081.2023.24.4.572-580.

15. *Степин А.Д., Рысев М.Н., Рысева Т.А., Лисицкая Т.Д.* Оценка коллекционных образцов льна-долгунца по урожайности льноволокна и параметрам адаптивности в условиях Северо-Запада Российской Федерации // Аграрная наука Евро-Северо-Востока. 2022. Т. 23. № 1. С. 54…68. – https://doi.org/10.30766/2072-9081.2022.23.1.54-68.

16. *Пашин Е.Л.* Импортозамещающая технология получения котонизированного льна для хлопчатобумажных производств // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2020. № 6. С. 94…99.

17. *Zimniewska M., Zbrowski A., Różańska W. etc.* Cottonisation of Decorticated Flax Fibres // Fibres Text. East. Eur. 2017. 25. P. 26…33. – https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.1685.

18. https://www.agrobiobase.com/en/database/suppliers/packaging/tdl-technique-terre-de-lin (accessed: 15.01.2025).

19. https://groupe-depestele.com/en/ (дата обращения: 15.01.2025).

20. https://www.safilin.fr/ (дата обращения: 15.01.2025).

21. https://www.jeccomposites.com/press/jec-composites-innovation-awards-2024-here-are-the-winners/ (дата обращения: 15.01.2025).

22. https://rg.ru/2023/11/13/ reg-cfo/rasputat-nit.html (дата обращения: 15.01.2025).

23. *Bos H.* The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials. Thesis for: PhD. Technische Universiteit Eindhoven. Eindhoven. 2004. 192 p. – https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1540.4643.

24. *Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А. и др.* Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // Фундаментальные исследования. 2017. № 10-3. С. 459…465.

25. https://event.businessfrance.fr/techtextil-2024/eco-technilin/ (accessed: 15.01.2025).

26. *Angulu M., Dr. Gusovius H.-J.* Retting of bast fiber crops like hemp and flax – A review for classification of procedures // Fibers. 2024. 12. 3. 28. – https://doi.org/10.3390/fib12030028.

27. *Aliasgharlou N., Cree D., Wilson L.D.* Fenton-based treatment of flaxbiomass for modification of its fiber structure and physicochemical properties // App Sci. 2024. 14. 14. 6133. – https://doi.org/10.3390/app14146133.

28. *Gogoli K., N'Tsouaglo K., Soviwadan D., Afio A.* Techniques for measuring cross-sectional area of plant fibers: A mini-review // WJARR. 2024. 22. 3. P. 1617…1628. – https://doi.org/10.30574/wjarr.2024.22.3.1887.

29. *Baley C., Gomina M., Bréard J. etc.* Variability of mechanical properties of flax fibres for composite reinforcement. A review // Ind. Crops Prod. 2019. 145. 60. 111984. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111984.

30. *Ossola M., Galante Y.M.* Scoring of flax rove with aid of enzymes // Enzyme Microb. Technol. 2004. 34. 2. P. 177…186. – https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2003.10.003.

31. *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. P. 215…225. – https://doi.org/10.1515/aut-2015-0003.

32. *Алеева С.В., Кокшаров С.А.* Химия и технология биокатализируемого наноконструирования льняных текстильных материалов // Рос. хим. журнал. 2011. Т. 55. № 3. С. 46…58.

33. *Fu Y., Zhang Y., Allen M.S., Shi S.Q.* Effects of pectinase on bacterial succession during hemp retting // Processes. 2024. 12. 8. 1725. – https://doi.org/10.3390/pr12081725.

34. *Mariz J., Guise C., Silva T. etc.* Hemp: from field to fiber - a review // Textiles. 2024. 4. 2. P. 165…183. – https://doi.org/10.3390/textiles4020011.

35. *De Prez J., Van Vuure A.W., Ivens J. etc.* Effect of enzymatic treatment of flax on chemical composition and the extent of fiber separation // BioResources. 2019. 14. 2. P. 3012…3030. – https://doi.org/10.15376/biores.14.2.3012-3030.

36. *Bourmaud A., Pinsard L., Guillou E. etc.* Elucidating the formation of structural defects in flax fibres through synchrotron X-ray phase-contrast microtomography // Ind. Crops Prod. 2022. 184. 115048. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115048.

37. *Wang J., Zhao J., Dou J., Vuorinen T.* Tailor-made enzyme consortium segregating sclerenchyma fibre bundles from willow bark // Green Chem. 2022. 24. 6. P. 2576…2587. – https://doi.org/10.1039/D2GC00188H.

38. *Алеева С.В., Кокшаров С.А.* Особенности биохимической мацерации отечественного и импортного льняного сырья: закономерности расщепления полиуронидных соединений ферментами пектолитического комплекса // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 5…10.

39. *Корчагина А.А., Гладышева Е.К., Будаева В.В., Скиба Е.А.* Химический состав волокна и костры лубяных культур и продуктов их щелочной делигнофикации // Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2023. Т. 13. № 4. С. 621…630. – https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630.

40. *Gautreau M., Durand S., Paturel A., Beaugrand J.* Impact of cell wall non-cellulosic and cellulosic polymers on the mechanical properties of flax fibre bundles // Carbohydr. Polym. 2022. 291. 2. 119599. – https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119599.

41. *Zhang C., Shen X., Jin Y. etc.* Catalytic strategies and mechanism analysis orbiting the center of critical intermediates in lignin depolymerization // Chem. Rev. 2023. 123. 8. – https://doi.org/110.1021/acs.chemrev.2c00664.

42. *Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А.* Сопоставление редуцирующей способности растворов альдоз // Журн. орг. химии. 2012. Т. 48. № 1. С. 88…93.

43. *Lepilova O., Spigno G., Aleeva S., Koksharov S.* Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // Eurasian Chem.-Technol. J. 2017. 19. 1. P. 31…40. – http://dx.doi.org/10.18321/ectj500.

44. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* Химические превращения лигнина льняной костры под действием продуктов ферментации полисахаридов // Журн. прикл. спектроскопии. 2021. Т. 88. № 4. С. 603…610.

45. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. etc.* How to transform lignin into a useful component of flax fiber for composite materials // Ind. Crops Prod. 2023. 192. 116088. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116088.

46. *Rout S.K., Panda D., Gavande V. etc.* A cutting-edge review emphasizing the key approaches for chemical transformation of lignocellulosic fibers for viable engineering composites // Discover Polymers. 2024. 1. 6. – https://doi.org/10.1007/s44347-024-00008-y.

47. *Kassim M.A., Crosky A., Ruys D.* Water absorption and modification of kenaf and flax fibres // Adv. Mat. Res. 2012. 545. P. 342…347. – https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.545.342

48. *Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А.* Возможности биохимической модификации льняной костры для получения нефтесорбентов // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2019. № 6. С. 39…46.

49. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В., Матрохин А.Ю.* Задачи и эффективность биомодифицирования отходов льнопереработки для производства кормовых добавок // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2021. № 2. С. 54…60. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_2_54.

50. *Nam G., Wu N., Okubo K., Fujii T.* 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.

51. *Stanzione J.F., Sadler J.M., La Scala J.J., Wool R.P.* Lignin model compounds as bio-based reactive diluents for liquid molding resins // ChemSusChem. 2012. 5. 7. P. 1291…1297. – https://doi.org/10.1002/cssc.201100687.

52. *Saleem A., Medina L., Skrifvars M.* Improvement of performance profile of acrylic based polyester bio-composites by bast/basalt fibers hybridization for automotive applications // J. Compos. Sci. 2021. 5. 4. 100. – https://doi.org/10.3390/jcs5040100.

53. *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.

54. *Калинин Е.Н., Ершов С.В., Кокшаров С.А., Лепилова О.В.* Биомодификация льноволокнистого наполнителя для пропитки жидким связующим // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2023. № 2. С. 165…175. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2023_2_165.

55. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В.* Влияние строения пектиновых веществ льняных кормовых добавок на абсорбционное связывание азагетероциклических микотоксинов // Рос. хим. журнал. 2021. 65. 1. С. 12…35. – https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2.

56. *Lepilova O., Aleeva S., Koksharov S., Lepilova E.* Supramolecular structure of banana peel pectin and its transformations during extraction by acidic methods // Int. J. Biol. Macromol. 2023. 242. 2. 124616. – https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124616.

57. *Zhao S., Qin Z., Zhang R., Qu Y.* The physical and chemical properties of hemp fiber prepared by alka-line pectinase–xylanase system // Cellulose. 2022. 29. 18. – https://doi.org/10.1007/s10570-022-04858-2.

58. *Gorshkova T., Chernova T., Mokshina N. etc.* Plant 'muscles': fibers with a tertiary cell wall // New Phytologist. 2018. 218. 1. P. 66…72. – https://doi.org/10.1111/nph.14997.

59. *Корнилова Н.Л., Бикбулатова А.А., Кокшаров С.А. и др.* Формирование графт-сополимерной структуры клеевого 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.

60. *Кокшаров С.А., Алеева С.В., Корнилова Н.Л., Калинин Е.Н.* 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.

R E F E R E N C E S

1. *Parsanov A.S., Antonova M.V., Krasina I.V.* The use of hemp in the production of composite materials // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021, 396, 6. P. 292…297. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_292.

2. *Rumyantsev E.V., Stepanov S.G., Kiselev M.V. etc.* Fiber-based polymer composite materials: development trends, characteristics, scientific directions and technologies // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021, 396, 6. P. 14…20. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_14.

3. *Deberdeev T.R., Andrianova K.A., Amirova L.M.* Overview of ways of polymer fiber composite materials development and application // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021, 396, 6. P. 5…13. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_5.

4. *Lavrentieva E.P., Sanina O.K., Belousov R.O.* The deep processing of bast fibers as the way to the revival of the national traditions of Russia // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022, 399, 3. P. 130…139. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_3_130.

5. https://www.precedenceresearch.com/biocomposites-market (accessed: 15.01.2025).

6. *Basova N.V., Novikov E.V.* Analysis of the production of bast crops in Russia for the period of import sub-stitution // Technical crops Scientific agricultural journal. 2023, 3, 2. P. 54…63. – https://doi.org/10.54016/SVITOK.2023.67.29.007.

7. http://www.kremlin.ru/ acts/assignments/orders /63565 (accessed: 15.01.2025).

8. https://rosstat.gov.ru/storage/mediabank/posev-4cx_2024.xlsx (accessed: 15.01.2025).

9. https://www.rosflaxhemp.ru/zhurnal/informacija-i-analiz.html/id/6729 (accessed: 15.01.2025).

10. *Rostovtsev R.A., Chernikov V.G., Ushchapovsky I.V.* Main directions of modernization of the flax agroindustrial complex of Russia // Bull. Agrar. Sci. 2019, 76, 1. P. 19…30. – https://doi.org/10.15217/issn2587-666X.2019.1.19.

11. *Zakshevskiy V.G., Novikov V.M., Polunina N.Y.* Development of hemp and flax production in Russia: trends, problems, prospects // Technical crops Scientific agricultural journal. 2023, 3, 2. P. 64…72. – https://doi.org/10.54016/SVITOK.2023.81.57.008.

12. *Puchkov E.M., Ushchapovskiy I.V., Popov R.A.* Prospects for the development of the linen subcomplex of the Russian Federation on the example of the Tver region // Machinery and equipment for the village. 2022, 302, 8. P. 2…5. – https://doi.org/10.33267/2072-9642-2022-8-2-5.

13. *Rozhmina T., Yanyshina A.* Variability of fiber content in stems of different varieties of fiber flax // Agrar. nauka Evro-Sev.-Vost. 2023, 24, 4. P. 562…571. – https://doi.org/10.30766/2072-9081.2023.24.4.562-571.

14. *Stepin A.D., Rysev M.N., Ryseva T.A. etc.* New early ripe of fiber flax Strizh for the conditions of the North-West of Russia // Agrar. nauka Evro-Sev.-Vost. 2023, 24, 4. P. 572…580. – https://doi.org/10.30766/2072-9081.2023.24.4.572-580.

15. *Stepin A.D., Rysev M.N., Ryseva T.A., Lisitskaya T.D.* Evaluation of collection accessions of fiber flax yield and adaptability parameters in the conditions of the North-West of the Russian Federation // Agrar. nauka Evro-Sev.-Vost. 2023, 24, 4. P. 54…68. – https://doi.org/10.30766/2072-9081.2022.23.1.54-68.

16. *Pashin E.L.* Import-substituting technology for production of cotonized flax for cotton production // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2020, 390, 6. P. 94…99.

17. *Zimniewska M., Zbrowski A., Różańska W. etc.* Cottonisation of Decorticated Flax Fibres // Fibres Text. East. Eur. 2017, 25, P. 26…33. – https://doi.org/10.5604/01.3001.0010.1685.

18. https://www.agrobiobase.com/en/database/suppliers /packaging/tdl-technique-terre-de-lin (accessed: 15.01.2025).

19. https://groupe-depestele.com/en/ (accessed: 15.01.2025).

20. https://www.safilin.fr/ (accessed: 15.01.2025).

21. https://www.jeccomposites.com/press/jec-composites-innovation-awards-2024-here-are-the-winners/ (accessed: 15.01.2025).

22. https://rg.ru/2023/11/13/reg-cfo/rasputat-nit.html (accessed: 15.01.2025).

23. *Bos H.* The potential of flax fibres as reinforcement for composite materials. Thesis for: PhD. Technische Universiteit Eindhoven. Eindhoven. 2004. 192 p. – https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1540.4643.

24. *Kolosova A.S., Sokolskaya M.K., Vitkalova I.A. etc.* Fillers for modify the modern polymer composite

materials // Fundamental research. 2017, 10-3. P. 459…465.

25. https://event.businessfrance.fr/techtextil-2024/eco-technilin/ (accessed: 15.01.2025).

26. *Angulu M., Dr. Gusovius H.-J.* Retting of bast fiber crops like hemp and flax – A review for classification of procedures // Fibers. 2024, 12, 3, 28. – https://doi.org/10.3390/fib12030028.

27. *Aliasgharlou N., Cree D., Wilson L.D.* Fenton-based treatment of flaxbiomass for modification of its fiber structure and physicochemical properties // App Sci. 2024, 14, 14, 6133. – https://doi.org/10.3390/app14146133.

28. *Gogoli K., N'Tsouaglo K.H., Soviwadan D., Afio A.* Techniques for measuring cross-sectional area of plant fibers: A mini-review // WJARR. 2024, 22, 3. P. 1617…1628. – https://doi.org/10.30574/wjarr.2024.22.3.1887.

29. *Baley C., Gomina M., Bréard J. etc.* Variability of mechanical properties of flax fibres for composite reinforcement. A review // Ind. Crops Prod. 2019, 145, 60, 111984. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111984.

30. *Ossola M., Galante Y.M.* Scoring of flax rove with aid of enzymes // Enzyme Microb. Technol. 2004, 34, 2. P. 177…186. – https://doi.org/10.1016/j.enzmictec.2003.10.003

31. *Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O.* Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning // AutexRes. J. 2015, 15, 3. P. 215…225. – https://doi.org/10.1515/aut-2015-0003.

32. *Aleeva S.V., Koksharov S.A.* Chemistry and technology of biocatalyzed nanoenginering of linen textile materials // Russ. J. Gen. Chem. 2012, 82, 13. P. 2279…2293. – https://doi.org/10.1134/S1070363212130154.

33. *Fu Y., Zhang Y., Allen M., Shi S.* Effects of pectinase on bacterial succession during hemp retting // Processes. 2024, 12, 8, 1725. – https://doi.org/10.3390/pr12081725.

34. *Mariz J., Guise C., Silva T. etc.* Hemp: from field to fiber - A Review // Textiles. 2024, 4, 2. P. 165…183. – https://doi.org/10.3390/textiles4020011.

35. *De Prez J., Van Vuure A.W., Ivens J. etc.* Effect of enzymatic treatment of flax on chemical composition and the extent of fiber separation // BioResources. 2019, 14, 2. P. 3012…3030. – https://doi.org /10.15376/biores.14.2.3012-3030.

36. *Bourmaud A., Pinsard L., Guillou E. etc.* Elucidating the formation of structural defects in flax fibres through synchrotron X-ray phase-contrast microtomography // Ind. Crops Prod. 2022, 184, 115048. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115048.

37. *Wang J., Zhao J., Dou J., Vuorinen T.* Tailor-made enzyme consortium segregating sclerenchyma fibre bundles from willow bark // Green Chem. 2022, 24, 6. P. 2576…2587. – https://doi.org/10.1039/D2GC00188H.

38. *Aleeva S.V., Koksharov S.A.* Features of biochemical maceration of domestic and imported flax raw materials: patterns of cleavage of polyuronide compounds by enzymes of the pectolytic complex // Chem. Plant Raw Mater. 2010, 4. P. 5…10. – https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-biohimicheskoy-matseratsii-otechestvennogo-i-importnogo-lnyanogo-syrya-zakonomernosti-rasschepleniya-poliuronidnyh/viewer.

39. *Korchagina A.A., Gladysheva E.K., Budaeva V.V., Skiba E.A.* Chemical composition of fiber and shive in bast-fiber crops and the products of their alkaline delignification // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. 2023, 13, 4. P. 621…630. – https://doi.org/10.21285/2227-2925-2023-13-4-621-630.

40. *Gautreau M., Durand S., Paturel A., Beaugrand J.* Impact of cell wall non-cellulosic and cellulosic polymers on the mechanical properties of flax fibre bundles // Carbohydr. Polym. 2022, 291, 2, 119599. – https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2022.119599.

41. *Zhang C., Shen X., Jin Y. etc.* Catalytic strategies and mechanism analysis orbiting the center of critical intermediates in lignin depolymerization // Chem. Rev. 2023, 123, 8. – https://doi.org/110.1021/acs.chemrev.2c00664.

42. *Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A.* Comparison of the reducing power of aldose solutions // Russ. J. Org. Chem. 2012, 48, 1. P. 83…88. – https://doi.org/10.1134/S1070428012010125

43. *Lepilova O., Spigno G., Aleeva S., Koksharov S.* Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // Eurasian Chem.-Technol. J. 2017, 19, 1. P. 31…40. – http://dx.doi.org/10.18321/ectj500.

44. *Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.* Chemical transformations of flax shive lignin under the action fermentation products of polysaccharides // J. Appl. Spectr. 2021, 88, 4. P. 781…788. – https://doi.org/10.1007/s10812-021-01240-1.

45. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. etc.* How to transform lignin into a useful component of flax fiber for composite materials // Ind. Crops Prod. 2023, 192. 116088. – https://doi.org/10.1016 /j.indcrop.2022.116088.

46. *Rout S.K., Panda D., Gavande V. etc.* A cutting-edge review emphasizing the key approaches for chemical transformation of lignocellulosic fibers for viable engineering composites // Discover Polymers. 2024, 1, 6. – https://doi.org/10.1007/s44347-024-00008-y.

47. *Kassim M.A., Crosky A., Ruys D.* Water absorption and modification of kenaf and flax fibres // Adv. Mat. Res. 2012, 545. P. 342…347. – https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.545.342

48. *Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.* Possibilities of biochemical modification flax shives for obtaining of oil-attracting adsorbents // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti, 2019, 384, 6. P. 39…46. – URL: https://ttp.ivgpu.com/wp-content/uploads/2020/07/384_7.pdf (accessed: 16.12.2024).

49. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Matrochin A.Yu.* Objectives and efficiency of biomodification of flax processing waste for production of feed additives // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021, 392, 2. P. 54…60. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_2_54

50. *Nam G., Wu N., Okubo K., Fujii T.* 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.

51. *Stanzione J.F., Sadler J.M., La Scala J.J., Wool R.P.* Lignin model compounds as bio-based reactive diluents for liquid molding resins // ChemSusChem. 2012, 5, 7. P. 1291…1297. – https://doi.org/10.1002/cssc.201100687.

52. *Saleem A., Medina L., Skrifvars M.* Improvement of performance profile of acrylic based polyester bio-composites by bast/basalt fibers hybridization for automotive applications // J. Compos. Sci. 2021, 5, 4. 100. – https://doi.org/10.3390/jcs5040100.

53. *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.

54. *Kalinin E.N., Ershov S.V., Koksharov S.A., Lepilova O.V.* Biomodification of flax fiber filler for impregnation with liquid binder // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023, 404, 2. P. 165…175. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2023_2_165.

55. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V.* The influence of the structure of pectin substances of flax fodder supplements on absorption binding of azaheterocyclic mycotoxins // Russ. J. Gen. Chem. 2021, 91, S1. P. 60…83. – https://doi.org/10.1134/S1070363221130399.

56. *Lepilova O., Aleeva S., Koksharov S., Lepilova E.* Supramolecular structure of banana peel pectin and its transformations during extraction by acidic methods // Int. J. Biol. Macromol. 2023, 242, 2, 124616. – https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124616.

57. *Zhao S., Qin Z., Zhang R., Qu Y.* The physical and chemical properties of hemp fiber prepared by alka-line pectinase–xylanase system // Cellulose. 2022, 29, 18. – https://doi.org/10.1007/s10570-022-04858-2.

58. *Gorshkova T., Chernova T., Mokshina N. etc.* Plant ‘muscles’: fibers with a tertiary cell wall // New Phytologist. 2018, 218, 1. P. 66…72. – https://doi.org/10.1111/nph.14997.

59. *Kornilova N.L., Bikbulatova A.A., Koksharov S.A. etc.* Formation of the adhesive layer’s graft-copolymer structure in the garment duplicated parts // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2021, 396, 6. P. 178…183. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_178.

60. *Koksharov S.A., Aleeva S.V., Kornilova N.L., Kalinin E.N.* Modification of the interfacial layer of reinforced polymer composites with nanodispersed silicon dioxide // Inorg. Mater. Appl. Res. 2021, 11, 5. P. 1243…1256. – https://doi.org/10.1134/S207511332105021X.

Рекомендована кафедрой материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии ИВГПУ. Поступила 13.02.25.