

**ОЦЕНКА ПРЕОБРАЗОВАНИЙ В СТРУКТУРЕ ВОЛОКНА  
ПРИ БИОМЯГЧЕНИИ МАТЕРИАЛОВ ЛЬНЯНОЙ ОДЕЖДЫ\***

**EVALUATION OF TRANSFORMATIONS IN THE FIBER STRUCTURE  
DURING BIO-SOFTENING OF LINEN CLOTHING MATERIALS**

*С.В. АЛЕЕВА, Ю.А. ШАММУТ, Н.Л. КОРНИЛОВА*

*S.V. ALEEVA, Yu.A. SHAMMUT, N.L. KORNILOVA*

(Ивановский государственный политехнический университет)

(Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo)

E-mail: svetlana19750710@gmail.com

*Льняные материалы по многим характеристикам удовлетворяют современному тренду экологичной моды. Технологии биомягчения льняных тканей полностью соответствуют этому направлению. Мягчение повышает пригодность материалов к пошиву, улучшает дизайн и комфортность одежды. Исследователи уделяют основное внимание анализу макросвойств волокнистых материалов без изучения природы их изменения. Статья посвящена сопоставлению влияния ряда целлюлазных препаратов на изменение поровой структуры и поверхности льняного волокна. Рассмотрены варианты биомодификации с набуханием волокна в большом объеме раствора или при нанесении ограниченного количества жидкости методом пропитки. Изменение состояния волокна фиксировали с применением методов ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и газовой адсорбции. Анализ свойств ферментов проведен с использованием методов динамического рассеяния света и равновесной сорбции на микрокристаллической целлюлозе. Показано различие эффектов при воздействии ферментов в периферийных слоях и в толще льняного волокна. Предложен подход к оценке пригодности целлюлаз для биомягчения льняных материалов на основании данных об их размерных и адсорбционных параметрах.*

*Linen materials satisfy the modern eco-trend in the fashion industry in many characteristics. The bio-softening technology of linen fabrics fully corresponds to this trend. Softening increases the suitability of materials, improves the design and comfort of clothing. Researchers pay great attention to the analysis of the macro properties of fibrous materials without studying the nature of their changes. The article is devoted to comparing the effect of a cellulolytic materials on changes in the pore structure and surface of flax fiber. Options for biomodification with fiber swelling in a large volume of solution or when applying a limited amount of liquid using an impregnation machine are considered. The change in the fiber state was recorded using the methods of IR-Fourier spectroscopy, scanning electron microscopy and gas adsorption. The analysis of the properties of enzymes using methods of dynamic light scattering and equilibrium sorption on microcrystalline cellulose was carried out. The difference in effects under the influence of enzymes in the pe-*

---

\* Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00078 (<https://rscf.ru/project/25-29-00078/>) с использованием оборудования ЦКП «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

*ripheral layers and in the thickness of the flax fiber is shown. An approach to assessing the suitability of cellulases for biosoftening of flax materials based on data on their size and adsorption parameters is proposed.*

**Ключевые слова:** льняная одежда, биомягчение полуфабрикатов, свойства целлюлаз, ИК-спектры, пористость, поверхность волокна.

**Keywords:** linen clothing, bio-softening of semi-finished products, properties of cellulases, IR spectra, porosity, fiber surface.

В современном обществе все более распространенным становится тренд экологичной моды [1...3]. Экостиль называют *fashion*-направлением будущего, главным приоритетом которого является сохранение красоты и эстетики в дизайне одежды при минимизации неблагоприятных воздействий на окружающую среду. Льняные материалы во многом отвечают этому тренду благодаря их природному происхождению и выращиванию льна без применения биоцидов, целебным качествам льняной одежды, длительности ее использования и безопасности утилизации. Льняные ткани обеспечивают благоприятные параметры теплового комфорта [4]. Вместе с тем недостаточная деформируемость лубяных волокон отрицательно влияет на тактильный комфорт изделий и затрудняет формообразование моделей одежды прилегающих силуэтов [5...7].

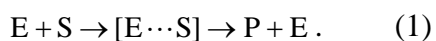
Устранению указанных недостатков при сохранении природной гармонии способствует применение «зеленых» методов биоумягчающей отделки тканей и швейных изделий [8...9]. Наряду с вариантами биодеструкции полимерных спутников целлюлозы в литературе имеются рекомендации по применению целлюлазных препаратов, воздействующих непосредственно на основной волокнообразующий полимер. При этом главное внимание уделяется предупреждению недопустимого снижения прочностных показателей, которое может достигать от 20 до 75% [10...11]. Предпочтительные условия биообработки определяются путем эмпирического подбора дозировки ферментных препаратов и длительности их воздействия, как правило, без детального изучения специфики протекающих биокатализируемых процессов.

Весомым стимулом для расширения практического применения биотехнологических решений являются современные успехи в использовании методов генной инженерии для получения рекомбинантных ферментных препаратов, состав и свойства которых обеспечивают сокращение их удельной стоимости и эффективное достижение целей в конкретных технологических процессах [9, 12]. При этом наряду с усилением синергизма в действии компонентов мультиэнзимного комплекса [13] повышенное внимание уделяется оценке проникающей способности биокатализаторов и роли адсорбционно-десорбционных процессов при воздействии на твердофазные субстраты [14].

Как известно, результат действия ферментов на 90% определяется их проникновением через поры материала [15]. В значительной степени это зависит от размеров белковых молекул [12]. Однако сведения о линейных параметрах глобулы биокатализаторов приводятся редко, чаще характеристика проводится по показателю молекулярной массы. Например, известно, что размер пероксидазы с молекулярной массой 44 кДа составляет всего 4 нм [16]. Множественные формы эндоглюканазы (основного деполимеризующего фермента целлюлазного комплекса) от разных микробных продуцентов имеют молекулярную массу от 20...25 кДа [17] до 105 кДа [18]. Часто внеклеточные ферменты образуют ассоциаты из нескольких субъединиц [19]. Кроме того, известны природные [20] и гибридные варианты [21] мультицеллюлазных комплексов – целлюлосом, в состав которых одновременно входят несколько видов эндоглюканаз, целлюбиогидролаз и  $\beta$ -глюкозидаз, объединенных каркасными белками и

проявляющих синергизм. Молекулярная масса рекомбинантных целлюлосом может достигать 2...6,5 МДа [22]. Восполнить недостающие сведения о размере молекул применяемых биокатализаторов можно с помощью метода фотонной корреляционной спектроскопии, с успехом применяемого для анализа состояния коллоидных систем, в том числе биофармацевтических препаратов [23...25].

Адсорбционные взаимодействия фермента E и субстрата S являются обязательным условием формирования фермент-субстратного комплекса [E...S], предшествующего протеканию каталитического акта с образованием продуктов реакции P и высвобождением биокатализатора:



Различают группы слабо адсорбирующихся и прочно адсорбирующихся целлюлаз [26]. Первые действуют по принципу пинг-понга с регулярной сменой дислокации на полимерном субстрате. В молекуле последних присутствует целлюлозосвязывающий домен *ЦСД* (или углевод-связывающий модуль, *carbohydrate-binding modules* [27]), который соединен с каталитическим доменом *КД* гибкой полипептидной цепочкой – линкером. Это позволяет *КД* совершать ряд последовательных каталитических актов на доступном участке целлюлозных фибрилл без смены положения *ЦСД*. Известны ферменты, содержащие несколько *ЦСД* и *КД* в одной молекуле. Например, целлюлаза бактерии *Anaerocellum thermophilum* содержит три *ЦСД* и два *КД*, что существенно расширяет зону ее действия в структуре субстрата [28].

Настоящее исследование является частью разработок, направленных на использование ферментативного мягчения льняных материалов в процессе изготовления швейных изделий [29...30]. Для обоснования технологических подходов и критериев применимости биопрепаратов в процессах производства льняной одежды необходимо восполнение недостающих знаний о специфике изменений поровой структуры и по-

верхности льняного волокна с учетом возможностей его набухания в водной среде, что и составило цель данной работы.

#### Материалы и методы

В экспериментах были использованы образцы суровой льняной ровницы и беленой льняной ткани, не подвергнутой крашению и финишной отделке.

Для биообработки ткани применены следующие целлюлазные препараты зарубежного и российского производства: Conzyme TM90 (Sunson group, Китай); Stonezyme P и Cellusoft Ultra (Novozymes, Дания); Rucolase ZLL (Rudolf Chemie, Германия); КАС® 500 (Genencor International Inc., США); Целлюзим ультра (Энзим, Украина); Фекорд 2012С и Энзитекс (Фермент, Беларусь); Ультрафло Коре (Русфермент, Россия); ЦеллоЛюкс А и ЦеллоЛюкс F (Сиббиофарм, Россия).

Анализ размера молекул в растворе биокатализаторов осуществляли методом фотонной корреляционной спектроскопии на анализаторе Zetasizer Nano ZS с автоматической регистрацией диаграмм распределения по размеру частиц (*r*, нм) трех показателей: интенсивности рассеяния света (*I*, %), объема дисперсной фазы (*V*, %) и относительного числа частиц (*N*, %).

Оценку адсорбционных свойств целлюлаз осуществляли по параметрам равновесного связывания на микрокристаллической целлюлозе [31]. Суспензию субстрата в растворе фермента (концентрация целлюлозы  $M_{ц} = 50$  г/л) выдерживали в течение 30 мин при 8°C (для предупреждения биокатализируемых реакций) и отфильтровывали через стеклянный фильтр с диаметром пор 40 мкм. Контролируя уровень общей целлюлазной активности в исходном растворе ( $CA_0$ ) и в фильтрате ( $CA_x$ ), рассчитывали величины:

- коэффициента адсорбции Генри ( $K_p$ , л/г)

$$K_p = \frac{CA_0 - CA_x}{CA_x \cdot M_{ц}}, \quad (2)$$

- адсорбционной способности в долевом (*a*, отн. ед.) или процентном выражении (*A*, %)

$$a = \frac{CA_0 - CA_x}{CA_0}; A = \frac{CA_0 - CA_x}{CA_0} 100. (3)$$

Величину общей целлюлазной активности (СА, ед./мл) определяли по общепринятой методике анализа количества образующихся редуцирующих сахаров при гидролизе фильтровальной бумаги в течение 60 мин при 50°C [32].

Биообработку образцов льняной ткани осуществляли путем термостатируемой выдержки в перемешиваемом растворе целлюлаз при величине жидкостного модуля 10 или путем пропитки на двухвальной плюсовке (отжим 100%) с последующей защитой мокроотжатых образцов от обсыхания полимерной пленкой и выдерживанием в воздушном термостате. Концентрацию биопрепаратов в растворах подбирали, обеспечивая одинаковые значения целлюлазной активности  $CA_1 = 26$  ед./мл и  $CA_2 = 150$  ед./мл для первого и второго вариантов обработки соответственно. Температуру обработки поддерживали на уровне 40...45°C; длительность воздействия ферментов – 60 мин. Для инактивации ферментов проводили обработку образцов на термопresse при 80°C.

Контроль изменений в состоянии биополимеров волокна осуществляли методом колебательной спектроскопии (инфракрас-

ный Фурье-спектрометр Vertex 80v) в режиме на пропускание. Для идентификации полос спектра использовали таблицы спектральных данных [33]. Порядок анализа спектров детально описан в предыдущем сообщении [34]. Для количественной оценки определяли величину относительной оптической плотности характеристических полос  $dD = D^i / D^{bc}$ , где  $D^i$  и  $D^{bc}$  – оптическая плотность в максимумах анализируемой полосы и полосы внутреннего стандарта. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу колебаний в пиранозном цикле  $\nu_{as}(C-C)$  при 1060  $cm^{-1}$ , характеризующую содержание мономерных звеньев в макромолекулах целлюлозы и ее полиуглеводных спутников.

Для анализа состояния поверхности и поровой системы волокна использовали методы сканирующей электронной микроскопии (микроскоп Quattro S) и низкотемпературной адсорбции азота (газовый анализатор Nova Series 1200e).

#### Результаты и обсуждение

Используемым целлюлазным препаратам присвоены индексы ЦП1...ЦП11 в порядке нарастания размера их молекул в соответствии с представленными на рис. 1 диаграммами фракционного распределения относительного числа частиц ( $N$ ).

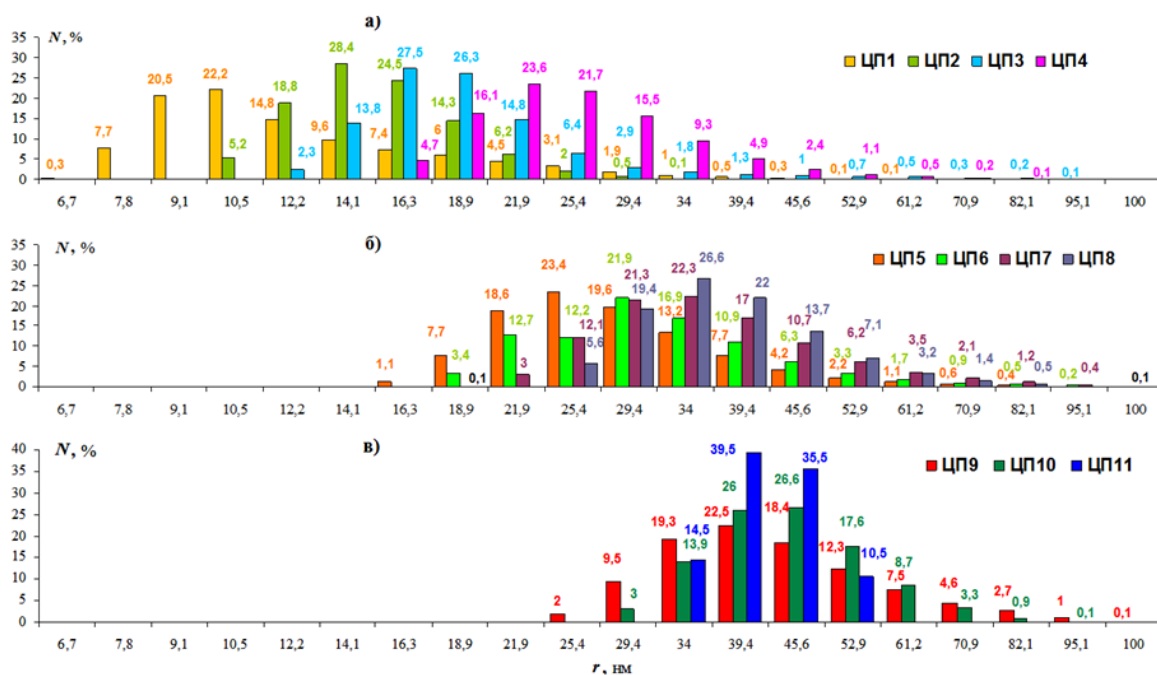


Рис. 1

Диаграммы пошагово фиксируют содержание размерных фракций в составе препаратов, которое определяется компьютерной системой прибора с точностью 0,1 %. В табл. 1 указаны параметры моды, характеризующие размер доминирующей фракции глобул биокатализаторов. Вместе с тем полученные диаграммы позволяют определить долю частиц, способных проникать во внутреннюю поровую систему волокнистого материала.

Т а б л и ц а 1

Препарат	$r_{\max}$ , нм	$N_{30}$ , %	$N_{20}$ , %
<b>ЦП1</b>	9,1...10,5	98	88,5
<b>ЦП2</b>	14,1...16,3	100	91,2
<b>ЦП3</b>	16,3...18,9	94	69,9
<b>ЦП4</b>	21,9...25,4	81	20,8
<b>ЦП5</b>	25,4	67	8,8
<b>ЦП6</b>	29,4	59	3,4
<b>ЦП7</b>	29,4...34	25	0,1
<b>ЦП8</b>	34	36	0
<b>ЦП9</b>	39,4	3	0
<b>ЦП10</b>	39,4...45,6	11,5	0
<b>ЦП11</b>	39,4...45,6	0	0

Известно, что при длительной выдержке льняного волокна в водной среде его поглощательная способность может составлять от 14 до 23 г/г в зависимости от способа подготовки текстильного материала [35]. При набухании волокна поперечные размеры мезопоровых пространств увеличиваются с 15...20 нм до 30...35 нм [15]. Это позволяет использовать величину суммарного количества частиц с размером менее 30 нм  $N_{30}$  для подразделения препаратов на три группы с учетом вероятности их проникновения в структуру набухшего волокна:

- периферийного действия с величиной  $N_{30} < 15\%$  (**ЦП9, ЦП10, ЦП11**);
- объемного (внутриволоконного) действия;  $N_{30} > 80\%$  (**ЦП1, ЦП2, ЦП3, ЦП4**);
- комбинированного (смешанного) действия;  $15 < N_{30} < 80$  (**ЦП5, ЦП6, ЦП7, ЦП8**).

В соответствии с принятым подразделением проведена группировка диаграмм биопрепаратов на фрагментах рис. 1.

При нанесении раствора методом пропитки количество поглощаемой жидкости составляет лишь 1 г/г ткани. Этого недостаточно для эффективного набухания волокна, и продавливание раствора в отжим-

ном устройстве может обеспечить перенос в объем волокна лишь той части ферментов, размеры которых не превышают 20 нм. Представленные в табл. 1 значения  $N_{20}$  характеризуют содержание таких малоразмерных фракций в сравниваемых препаратах. Способностью к внутреннему массопереносу в таких условиях обладают лишь препараты **ЦП1, ЦП2 и ЦП3**. Препарат **ЦП4** сохраняет вероятностный характер воздействия на внутреннюю структуру волокна. Остальные препараты способны осуществлять исключительно поверхностную модификацию за счет биокатализируемого гидролиза целлюлозных фибрилл в первичной клеточной стенке волокна.

В табл. 2 проведено ранжирование ферментных препаратов по мере снижения показателей адсорбционной способности.

Т а б л и ц а 2

Препараты		А, %	Кр, л/г
группа	индекс		
прочно адсорбирующиеся (А > 40%)	<b>ЦП7</b>	65	0,44
	<b>ЦП9</b>	55	0,39
	<b>ЦП3</b>	52	0,37
	<b>ЦП4</b>	52	0,37
	<b>ЦП5</b>	47	0,34
средне адсорбирующиеся (А = 20...40%)	<b>ЦП2</b>	46	0,33
	<b>ЦП6</b>	37	0,27
	<b>ЦП8</b>	34	0,25
слабо адсорбирующиеся (А < 20%)	<b>ЦП1</b>	32	0,24
	<b>ЦП11</b>	15	0,15
	<b>ЦП10</b>	10	0,12

Условия эксперимента предполагают наличие заведомого избытка субстрата во избежание насыщения его поверхности. При этом отсутствие 100%-ного связывания ферментов закономерно отражает обратимость сорбционно-десорбционных процессов и способность биокатализаторов к миграции по механизму иммобилизованной диффузии. Сопоставление данных табл. 1 и 2 свидетельствует о возможности различных вариантов модифицирующего воздействия биопрепаратов на волокнистый материал, например:

- малогабаритные прочно адсорбирующиеся **ЦП3 и ЦП4** – локализованное действие в объеме волокна;

- миниатюрный средне адсорбирующийся **ЦП1** – рассредоточенный объемный катализ;
- крупноразмерные слабо адсорбирующиеся **ЦП10** и **ЦП11** – рассредоточенное периферийное влияние;
- крупный **ЦП9** прочной адсорбции – локализованная поверхностная деструкция.

Различный характер действия возможен при использовании препарата **ЦП7**, отличающегося максимальной прочностью адсорбционного связывания и значительным содержанием малоразмерных фракций. Результат будет зависеть от интенсивности гидродинамического воздействия, особенно в начальный момент жидкостной обработки. При обработке в неподвижной или слабо перемешиваемой жидкости логично ожидать локальные эффекты на поверхности волокна в связи преимущественным влиянием адсорбционного фактора. В условиях интенсивной циркуляции возможен быстрый конвективный перенос мелких фракций биокатализатора вглубь волокна, а также сокращение периода сорбционного связывания и ускорение его передислокации (иммобилизованной диффузии) [12].

Обоснованность применения целлюлаз на стадии финишной отделки льняных материалов аргументируют представленные на рис. 2 СЭМ-изображения поверхности волокна, выделенного из суровой льняной ровницы (а) и из белой ткани (б).

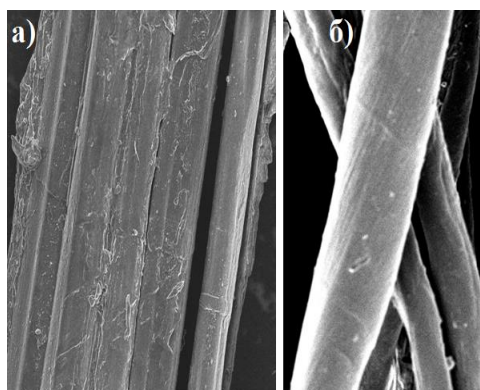


Рис. 2

В исходном сырье волокна объединены в комплексы и содержат большое количество полимерных примесей в поверхностном слое инкрустов и в прослойках межво-

локонных связующих веществ. Наличие такого естественного препятствия для продуктивного взаимодействия целлюлаз с основным волокнообразующим полимером клеточной стенки делает неэффективным применение данного вида ферментов для модификации сурового волокна.

В результате серии химических воздействий на стадиях подготовки ровницы к прядению и облагораживания тканого полотна в отделочном производстве примеси удаляются и комплексы распадаются на отдельные волокна. На поверхности беленого волокна присутствуют лишь остаточные фрагменты деструктированных срединных пластинок и видна оголенная сетка целлюлозных микрофибрилл, доступных для воздействия целлюлаз.

Требуемый характер действия ферментов на стадии финишной умягчающей отделки поясняют представленные на рис. 3 ИК-спектры волокнистых материалов из сурового (кр. 1) и беленого (кр. 2) волокна, а также после обработки ткани препаратами **ЦП7** (кр. 3) и **ЦП1** (кр. 4).

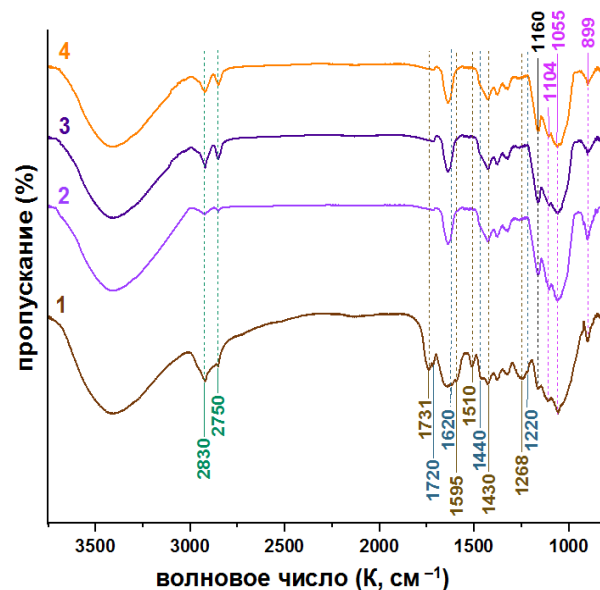


Рис. 3

Спектр исходного волокна не позволяет количественно охарактеризовать содержание полимерных спутников целлюлозы в связи с наложением в интегральных пиках нескольких полос индивидуальных валентных колебаний в межатомных связях разных полимерных компонентов. Вместе с

тем сравнение кр. 1 и 2 делает возможной оценку характера изменений по интенсивности отмеченных выносками интегральных пиков, включающих специфические полосы поглощения биополимеров. В табл. 3 указаны тип колебательных процессов и значения относительной оптической плотности dD исследуемых полос для сравниваемых спектральных кривых.

Объективной характеристикой удаления пектиновых веществ при переходе от кр. 1 к кр. 2 является снижение на десятичный порядок интенсивности полосы валентных колебаний двойной связи в карбоксильных группах галактуронатных звеньев  $\nu_{C=O}$  при  $1720\text{ см}^{-1}$ . Это согласуется с суммарным уменьшением поглощения характеристических полос незамещенной ( $\nu_{C-OH}$ ), метоксилированной ( $\delta_{as(O-CH_3)}$ ) и кальций-пектатной ( $\nu_{as(C-OMe)}$ ) форм мономерных звеньев пектина, для которых величина dD понижается в 2...4 раза.

Т а б л и ц а 3

Полимер	К, $\text{см}^{-1}$	Колебания	dD на кривых			
			1	2	3	4
пектин	1720	$\nu_{C=O}$	0,70	0,08	0,09	0,09
	1620	$\nu_{as(C-OMe)}$	0,95	0,37	0,36	0,36
	1440	$\delta_{as(O-CH_3)}$	0,86	0,43	0,42	0,42
	1220	$\nu_{C-OH}$	0,77	0,17	0,16	0,17
лигнин	1731	$\nu_{C=O}$	0,71	0,07	0,08	0,08
	1595	$\nu_{C-C(Ar)}$	0,91	0,10	0,08	0,08
	1510		0,69	0,06	0,04	0,05
	1430		0,93	0,50	0,49	0,49
	1268		0,81	0,20	0,18	0,19
2830	$\nu_{CH=O}$		0,90	0,13	0,47	0,40
гемицеллюлоза	2750	$\nu_{CH=O}$	0,68	0,09	0,36	0,30
	1104		1,18	1,25	1,06	1,10
	1055	$\nu_{C-O-C}$	1,38	1,44	1,19	1,26
	899		0,37	0,48	0,23	0,29

Макромолекулы лигнина отличаются большим разнообразием функциональных групп, состояние которых ранее количественно охарактеризовано по интенсивности 29 индивидуальных полос [36]. «Отпечатками пальцев» полимера являются полосы скелетных колебаний бензольного кольца  $\nu_{C-C}$  при  $1595$  и  $1510\text{ см}^{-1}$ , которые имеют наименьшее наложение с другими видами колебательных процессов [37]. Интенсивность этих полос в спектре беленого волокна снижается в 10 раз. Обертоны этих

колебаний при  $1430$  и  $1268\text{ см}^{-1}$  понижаются в 2...4 раза. Такой же уровень поглощения этих полос, а также полос колебаний в карбоксильных группах пектинов сохраняется и на спектрах биомодифицированных образцов.

Извлечение из сурового волокна гемицеллюлоз отражается на кр. 2 в ослаблении пиков при  $2830$  и  $2750\text{ см}^{-1}$ , формируемых концевыми альдегидными группами макромолекул. Количество таких групп в нативном волокне достаточно велико в связи с малой длиной макромолекул гемицеллюлоз. Вместе с тем малая интенсивность поглощения указанных полос на кр. 2 объясняется рекордно высокой степенью полимеризации льняной целлюлозы и, соответственно, малым удельным содержанием концевых звеньев в альдегидной форме.

Удаление нецеллюлозных полисахаридов с малой длиной полимерных цепей при переходе к образцу 2 повышает относительное содержание сшивок между мономерными звеньями целлюлозы. Это обуславливает увеличение интенсивности полос валентных колебаний гликозидной связи  $\nu_{C-O-C}$  при  $899$ ,  $1055$  и  $1104\text{ см}^{-1}$ .

Воздействие целлюлазных препаратов проявляется в 3...4-кратном усилении полос поглощения альдегидных групп при  $2830$  и  $2750\text{ см}^{-1}$  относительно беленого волокна. Это сопровождается снижением интенсивности полос валентных колебаний деструктурируемой гликозидной связи  $\nu_{C-O-C}$ . Примечательно, что для всей совокупности сравниваемых полос результаты воздействия препарата ЦП1 в 1,5...2 раза уступают эффективности применения препарата ЦП7 при соблюдении одинаковых концентрационно-временных параметров обработки. По-видимому, это отражает более благоприятные условия протекания биокатализируемых процессов на поверхности волокна на фоне стерических затруднений для проявления активности препаратом ЦП1 в поровых пространствах набухшего льняного волокна.

На рис. 4 проиллюстрировано распределение объема поровых пространств ( $V_p$ ) по диаметру пор ( $D_p$ ) в волокне беленой ткани (кривая Тб) и после ее обработки указан-

ными целлюлазными препаратами (сплошные линии – обработка в растворе; штрихпунктирные – метод пропитки).

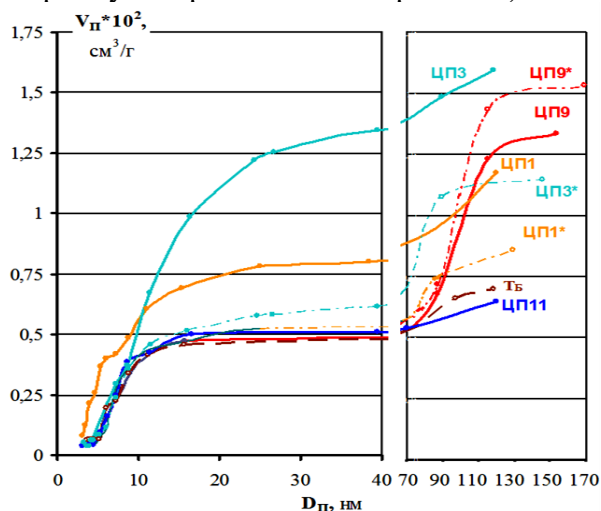


Рис. 4

Согласно классификации IUPAC внутренний объем беленого волокна сформирован тремя видами пустот: микропоры с поперечным размером менее 3 нм, мезопоры с диаметром 7...15 нм и макропоры с размером более 50 нм (в данном случае более 90 нм). Можно полагать, что последняя группа полостей обусловлена удалением спутников целлюлозы из периферийного слоя первичной клеточной стенки, в которой массовая доля целлюлозы не превышает 40% [38]. Микро- и мезопоры, очевидно, являются элементами внутреннего объема в более плотно упакованной вторичной клеточной стенке волокна.

Изменения объема микропоровых (или субмикронных) пространств возможны лишь при жидкостной обработке высококомобильными целлюлазами, такими как ЦП1. В этом случае весь прирост величины  $V_p$  практически обеспечивается за счет увеличения пор с размером до 7 нм, а дальнейший ход кривой ЦП1 совпадает с нарастанием внутреннего объема в беленом волокне. Причем развитие микропоровой составляющей  $V_p$ , по-видимому, обусловлено не расширением наиболее мелких пор, что привело бы к увеличению их диаметра, а формированием дополнительного числа полостей субмикронного уровня при воздействии малоразмерных целлюлаз в объ-

еме набухшего волокна. Набухание является неперенным условием для переноса действия таких ферментов в толщу клеточной стенки. Как демонстрирует кривая ЦП1\*, нанесение этого же препарата методом пропитки приводит к локализации его в периферийных слоях и возрастанию  $V_p$  исключительно в макропоровом диапазоне.

Аналогично действует препарат ЦП3, но вследствие увеличения размера его глобул и склонности к адсорбционным взаимодействиям наблюдается формирование дополнительного количества мезопоровых пространств с диаметром 10...40 нм.

Крупные прочно адсорбирующиеся целлюлазы, такие как ЦП9, способствуют увеличению внутреннего объема только в макропоровом диапазоне. Причем в условиях недостатка влаги для набухания волокна (кривая ЦП9\*), сдерживающего миграцию ферментов, эффективность биомодификации возрастает и прирост  $V_p$  увеличивается почти в 1,5 раза. Воздействие ЦП9 обеспечивает также увеличение предельного значения  $D_p$  со 118 нм в исходном образце до 154 и 170 нм соответственно для вариантов модификации ткани в растворе или в мокроотжатом состоянии.

Крупные слабо адсорбирующиеся целлюлазы ЦП11 вполне ожидаемо показали неспособность к внедрению в структуру волокна. Причем их периферийное воздействие приводит к ощутимому снижению свободного объема в макропоровом диапазоне. Причины наблюдаемого эффекта поясняет сравнение приведенных на рис. 5 СЭМ-изображений льноволокнистых образцов, подвергнутых обработке в растворе препаратов ЦП11 (а) и ЦП9 (б).

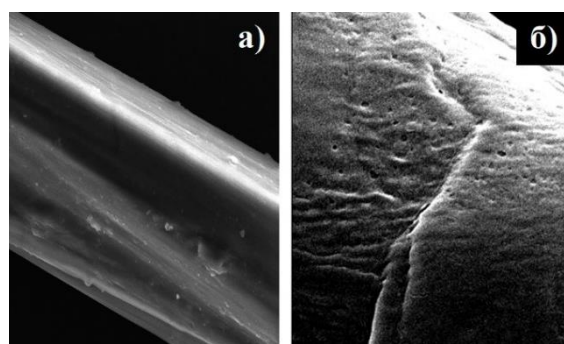


Рис. 5

Не обладая способностью к адсорбционному связыванию, целлюлазы **ЦП11** проявляют тополитическое действие, лежащее в основе методов биополировки (биолощения) целлюлозных материалов. Деструкция макромолекул на выступающих участках целлюлозных фибрилл обеспечивает выравнивание рельефа поверхности волокон, что и обуславливает сокращение свободного объема в слое первичной клеточной стенки.

Развитие пористости в периферийном слое волокна под действием **ЦП9** связано с образованием на его поверхности множества микрополостей. Размеры микрополостей определяются зоной действия молекул биокатализатора, закрепляющихся с помощью **ЦСД** и совершающих множество последовательных актов каталитической деструкции не только на поверхности, но и внедряясь вглубь целлюлозных фибрилл. Реализация такого пространственно локализованного нарушения целостности сетчатого каркаса целлюлозных фибрилл в первичной клеточной стенке волокна позволяет добиться эффективного снижения жесткости льняных материалов без существенных потерь механической прочности.

Полученные результаты аргументируют правомерность использования показателей размерных и адсорбционных свойств ферментов, приведенных в табл. 1 и 2, при выборе условий использования коммерческих целлюлазных препаратов в процессах мягчения полуфабрикатов льняной одежды с возможностью прогнозирования свойств модифицированных материалов на базе корреляционных соотношений, представленных в работах [39...41].

## ВЫВОДЫ

Показаны возможности анализа состояния целлюлазных препаратов в растворе методом динамического рассеяния света с количественной оценкой числа частиц в составе наноразмерных фракций. Предложены размерные критерии подразделения целлюлазных препаратов с учетом вероятности их проникновения в структуру льня-

ного волокна при смачивании ткани небольшим объемом жидкости или в условиях биообработки, обеспечивающих набухание волокнистого материала. По результатам тестовой оценки сорбционного равновесия между растворами целлюлаз и микрокристаллической целлюлозой проведено ранжирование препаратов на 3 группы по мере снижения прочности их сорбционного связывания с волокном. Совместный анализ свойств биопрепаратов выявляет возможность четырех вариантов воздействия целлюлаз на стадии финишной умягчающей отделки льняных материалов, реализующих распределенное или локализованное проявление каталитической активности в объеме или на поверхности элементарных волокон.

Результаты электронной сканирующей микроскопии и ИК-спектроскопических исследований подтверждают полноту удаления полимерных спутников целлюлозы в отбеленных льняных тканях и доступность волокна для воздействия целлюлаз на стадии финишной умягчающей отделки. Сопоставление интенсивности характеристических полос ИК-спектров подтверждает 1,5...2-кратное превосходство эффективности локализованного действия целлюлаз на поверхности волокна в сравнении с вариантом проявления каталитической активности в поровых пространствах набухшего льняного волокна.

Продемонстрировано влияние свойств ферментных препаратов и условий биообработки на изменение параметров поровой структуры волокнистых материалов. Действие прочно адсорбирующихся целлюлаз в объеме волокна приводит к образованию дополнительных полостей, а слабо адсорбирующиеся препараты увеличивают внутренний свободный объем за счет расширения существующих поровых пространств. Эффект воздействия слабо и прочно адсорбирующихся целлюлаз на поверхности волокна различается принципиально. Первые обеспечивают эффект биополировки волокна и уменьшают вклад макропор в величину внутреннего свободного объема. Вторые создают множество наноразмерных по-

лостей, обеспечивая нарушение целостности сетки целлюлозных макрофибрилл в слое первичной клеточной стенки волокна, что и обуславливает эффект умягчения льняных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner M., Antonela C., Hong Y. et al. A design analysis for eco-fashion style using sensory evaluation tools: Consumer perceptions of product appearance // J. Retail. Consum. Serv. 2019. 51. P. 253...262. – <https://doi.org/10.1016/J.JRETCONSER.2019.06.005>.
2. Liu F. Driving green consumption: exploring generation Z consumers' action issues on sustainable fashion in China // Studies in Social Science & Humanities. 2022, 1, 5. P. 25...49. – <https://doi.org/10.56397/SSSH.2022.12.03>.
3. Singh N. Consumers' choice Behavior Towards Sustainable Fashion Based on Social Media Influence / In book: Driving Green Marketing in Fashion and Retail. Publisher: IGI GLOBAL. 2024. P. 1...25. – <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-3049-4.ch001>.
4. Dalbaşı E.S.N., Kayseri G.Ö. A research on the comfort properties of linen fabrics subjected to various finishing treatments // J. Nat. Fibers. 2019. 18. 2. P. 1...14. – <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2019.1675210>.
5. Novakovic M., Popović D., Mladenović N. et al. Development of comfortable and eco-friendly cellulose based textiles with improved sustainability // J. Clean. Prod. 2020. 267. 2. 122154. – <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122154>.
6. Juciene M. The drape of linen fabrics treating the bottom of a garment // Tekstil–Zagreb. 2006. 55. 10. P. 510...515.
7. Behera B.K. Comfort and handle behaviour of linen-blended fabrics // Autex Res. J. 2007. 7. 1. P. 33...47. – <http://www.autexrj.org/No1-2007/0177.pdf>.
8. Bahtiyari M.I., Dalbaşı E.S.N., Körlü A.E. et al. Effect of different enzymes on mechanical properties of linen fabrics // Ind. Textila. 2011. 62. 1. P. 3...8.
9. Stănescu M. Applications of enzymes in processing cellulosic textiles – A review of the latest developments // Cellul. Chem. Technol. 2023. 57. 1-2. P. 1...15. – <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2023.57.01>.
10. Головина Л.А., Садова С.Ф., Переволоцкая В.К. Исследование применения ферментных препаратов целлюлолитического действия в заключительной отделке льняных тканей // Изв. вузов. Технология текст. промышленности. 2008. № 3. С. 65...69.
11. Guo Y., Sun Z., Guo X. et al. Study on enzyme washing process of hemp organic cotton blended fabric // IJCST. 2019, 31. P. 58...64. – <https://doi.org/10.1108/IJCST-08-2017-0117>.
12. Baig K.S. Interaction of enzymes with lignocellulosic materials: causes, mechanism and influencing factors // Bioresour. Bioproc. 2020. 7, 21. – <https://doi.org/10.1186/s40643-020-00310-0>.
13. Nakazawa H., Okada I., Ito T. et al. Combinatorial optimization of the hybrid cellulase complex structure designed from modular libraries // Sci. Rep. 2024. 14. 1. – <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73541-2>.
14. Baig K.S., Turcotte G., Doan H. Adsorption of cellulose enzymes on lignocellulosic materials and influencing factors: a review // Int. J. Waste Resour. 2016. 6. 239. – <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000239>.
15. Dutta S., Chakraborty S. Pore-scale dynamics of enzyme adsorption, swelling and reactive dissolution determine sugar yield in hemicellulose hydrolysis for biofuel production // Sci Rep. 2016, 6. 38173. – <https://doi.org/10.1038/srep38173>.
16. Серкова А.Н., Глазова Н.В., Заинкова Н.В. и др. Наноструктуры, включающие пероксидазу черной редьки, антибиотики и циклодекстрины, для создания различных фармацевтических композиций // Фундаментальные исследования. 2015. № 2-3. С. 518...522.
17. Пат. WO 1994028117A1. Новый фермент эндоглюканаза.
18. Пат. WO 1998015619A1. Высокомолекулярная целлюлаза триходермы.
19. Kobayashi T., Romaniec M.P.M., Fauth U. et al. Subcellulosome preparation with high cellulase activity from Clostridium thermocellum // Appl. Environ. Microbiol. 1990. 56. 10. P. 3040...3046. – <https://doi.org/10.1128/AEM.56.10.3040-3046.1990>.
20. Lamed R., Setter E., Baye E.A. Characterization of a cellulose-binding, cellulase-containing complex in Clostridium thermocellum // J. Bacteriol. 1983, 156. 828...836. – <https://doi.org/10.1128/jb.156.2.828-836.1983>.
21. Senadheera U.E., Jasintha D., Udayanga D., Hewawasam C. Natural and designer cellulosomes: A potential tool for enhancing microbial additive-mediated lignocellulosic agricultural waste composting // Bioresour. Technol. Rep. 2023. 25. 3. 101695. – <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101695>.
22. Chinn M., Mbaneme V. Consolidated bioprocessing for biofuel production: recent advances // Energy and Emission Control Technologies. 2015, 23. – <https://doi.org/10.2147/eect.s63000>.
23. Falke S., Betzel C. Dynamic Light Scattering (DLS): Principles, perspectives, applications to biological samples // Radiation in Bioanalysis. 2019. P. 173...193. – [https://doi.org/10.1007/978-3-030-28247-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-28247-9_6).
24. Lothert K., Eilts F., Wolff M. Quantification methods for viruses and virus-like particles applied in biopharmaceutical production processes // Expert Rev. Vaccines. 2022. 21. 4. 2072302. – <https://doi.org/10.1080/14760584.2022.2072302>.
25. Панина И.С., Филатова Л.Ю., Кабанов А.В., Клячко Н.Л. Исследование физико-химических свойств фермента глутатионпероксидазы типа I и его комплексов с полиэлектролитами как перспективных агентов для лечения заболеваний центральной нервной системы // Вестник МГУ. Сер. 2. Химия. 2014. Т. 55. № 3. С. 153...157.
26. Рабинович М.Л., Мельник М.С., Болобова А.В. Структура и механизм действия целлюлолитических ферментов. Обзор // Биохимия. 2002. Т. 67. № 8. С. 1026...1050.
27. Nemmaru B., Ramirez N., Farino C.J. et al. Reduced type - A carbohydrate - binding module interac-

tions to cellulose I leads to improved endocellulase activity // *Biotechnol. Bioeng.* 2020. 118. 3. – <https://doi.org/10.1002/bit.27637>.

28. Zverlov V., Mahr S., Riedel K. et al. Properties and gene structure of a bifunctional cellulolytic enzyme (CelA) from the extreme thermophile ‘Anaerocellum thermophilum’ with separate glycosyl hydrolase family 9 and 48 catalytic domains // *Microbiology.* 1998. 144. P. 457...465. – <https://doi.org/10.1099/00221287-144-2-457>.

29. Солодушенкова Т.С., Корнилова Н.Л., Шаммут Ю.А. Технологии изготовления льняной одежды легкого и костюмного ассортимента, совмещенной с биомодификацией тканей // *Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2021)*. Иваново: ИВГПУ, 2021. № 1. С. 312...318. – [https://doi.org/10.47367/2413-6514\\_2021\\_1\\_312](https://doi.org/10.47367/2413-6514_2021_1_312).

30. Радченко О.В., Корнилова Н.Л., Овсянникова П.А. и др. Разработка технологии изготовления льняной одежды, совмещенной с биомодификацией тканей // *Изв. вузов. Технология легкой промышленности.* 2021. № 2. С. 49...53. – [https://doi.org/10.46418/0021-3489\\_2021\\_52\\_02\\_11](https://doi.org/10.46418/0021-3489_2021_52_02_11).

31. Короткова О.Г., Семенова М.В., Рубцова Е.А. и др. Сравнительный анализ свойств рекомбинантной эндо-1,4-глюканазы II и ее химерной формы с целлюлозосвязывающим модулем // *Вестник МГУ. Сер. 2: Химия.* 2019. Т. 60. № 5. С. 296...303.

32. Ghose T.K. Measurement of cellulase activities // *Pure Appl. Chem.* 1987. 59. P. 257...268.

33. Pretsch E., Buhlmann Ph., Badertscher M. IR Spectroscopy // *Structure determination of organic compounds*. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009. 67 p. – [https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1_7).

34. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокиаров С.А. Исследование восстановительной деструкции лигнина методом ИК-спектроскопии // *Журн. прикл. спектр.* 2020. Т. 87. № 5. С. 694...699. – <https://doi.org/10.1007/s10812-020-01069-0>.

35. Пат. RU 2130515C1. Способ обработки льняного волокна.

36. Кокиаров С.А., Алеева С.В., Калинин Е.Н. Сопоставление строения лигнина в лубяной и древесной частях льняного стебля и его превращений в присутствии серосодержащих восстановителей // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67, № 9. С. 90...102. – <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246709.7037>.

37. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокиаров С.А. Химические превращения лигнина льняной коры под действием продуктов ферментации полисахаридов // *Журн. прикл. спектр.* 2021. Т. 88. № 4. С. 603...610. – <https://doi.org/10.1007/s10812-021-01240-1>.

38. Andème-Onzighi C., Girault R., His I. et al. Immunocytochemical characterization of early-developing flax fiber cell walls // *Protoplasma.* 2000. 213. P. 235...245. – <https://doi.org/10.1007/BF01282161>.

39. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокиаров С.А. и др. Ферментативная умягчающая обработка льняных изделий: воздействие целлюлаз в структуре набухшего волокна // *Изв. вузов. Технология текст.*

промышленности. 2022. № 5. С. 126...134. – [https://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2022\\_5\\_126](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_5_126)

40. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокиаров С.А. и др. Подбор целлюлаз для умягчающей обработки льняных изделий пропиткой растворами биопрепаратов // *Изв. вузов. Технология текст. промышленности.* 2022. № 6. С. 98...105. – [https://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2022\\_6\\_98](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_6_98)

41. Шаммут Ю.А., Алеева С.В., Корнилова Н.Л. Метод жидкостного биомягчения материалов льняной одежды: роль поверхностной плотности ткани // *Изв. вузов. Технология текст. промышленности.* 2025. № 1. С. 113...122.

## REFERENCES

1. Wagner M., Antonela C., Hong Y. et al. A design analysis for eco-fashion style using sensory evaluation tools: Consumer perceptions of product appearance // *J. Retail. Consum. Serv.* 2019, 51. P. 253...262. – <https://doi.org/10.1016/J.JRETCONSER.2019.06.005>.

2. Liu F. Driving green consumption: exploring generation Z consumers' action issues on sustainable fashion in China // *Studies in Social Science & Humanities.* 2022, 1, 5. P. 25...49 – <https://doi.org/10.56397/SSSH.2022.12.03>.

3. Singh N. Consumers' choice Behavior Towards Sustainable Fashion Based on Social Media Influence / In book: *Driving Green Marketing in Fashion and Retail*. Publisher: IGI GLOBAL. 2024. P. 1...25. – <https://doi.org/10.4018/979-8-3693-3049-4.ch001>.

4. Dalbaşı E.S.N., Kayseri G.Ö. A research on the comfort properties of linen fabrics subjected to various finishing treatments // *J. Nat. Fibers.* 2019, 18, 2. P. 1...14. – <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2019.1675210>.

5. Novakovic M., Popović D., Mladenović N. et al. Development of comfortable and eco-friendly cellulose based textiles with improved sustainability // *J. Clean. Prod.* 2020, 267, 2. 122154. – <http://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122154>.

6. Juciene M. The drape of linen fabrics treating the bottom of a garment // *Tekstil–Zagreb.* 2006, 55, 10. P. 510...515.

7. Behera B.K. Comfort and handle behaviour of linen-blended fabrics // *Autex Res. J.* 2007, 7, 1. P. 33...47. – <http://www.autexrj.org/No1-2007/0177.pdf>.

8. Bahtiyari M.I., Dalbaşı E.S.N., Körlü A.E. et al. Effect of different enzymes on mechanical properties of linen fabrics // *Ind. Textila.* 2011, 62, 1. P. 3...8.

9. Stănescu M. Applications of enzymes in processing cellulosic textiles – A review of the latest developments // *Cellul. Chem. Technol.* 2023, 57, 1-2. P. 1...15. – <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2023.57.01>.

10. Golovina L.A., Sadova S.F., Perevolotskaya V.K. Study of the use of enzyme preparations of cellulolytic action in the final finishing of linen fabrics // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti.* 2008, 308, 3. P. 65...69.

11. Guo Y., Sun Z., Guo X. et al. Study on enzyme washing process of hemp organic cotton blended fabric // *IJCST.* 2019, N 31. P. 58...64. – <https://doi.org/10.1108/IJCST-08-2017-0117>.

12. Baig K.S. Interaction of enzymes with lignocellulosic materials: causes, mechanism and influencing factors // *Bioresour. Bioproc.* 2020. 7, 21. – <https://doi.org/10.1186/s40643-020-00310-0>.
13. Nakazawa H., Okada I., Ito T. et al. Combinatorial optimization of the hybrid cellulase complex structure designed from modular libraries // *Sci. Rep.* 2024, 14, 1. – <https://doi.org/10.1038/s41598-024-73541-2>.
14. Baig K.S., Turcotte G., Doan H. Adsorption of cellulose enzymes on lignocellulosic materials and influencing factors: a review // *Int. J. Waste Resour.* 2016, 6, 239. – <https://doi.org/10.4172/2252-5211.1000239>.
15. Dutta S., Chakraborty S. Pore-scale dynamics of enzyme adsorption, swelling and reactive dissolution determine sugar yield in hemicellulose hydrolysis for biofuel production // *Sci Rep.* 2016, N 6. 38173. – <https://doi.org/10.1038/srep38173>.
16. Serkova A.N., Glazova N.V., Zainkova N.V. et al. Nanostructures that include black radish peroxidase, antibiotics and cytodextrins to create a variety of pharmaceutical compositions // *Fundamental research.* 2015, N 2-3. P. 518...522.
17. Pat. WO 1994028117A1. Novel endoglucanase enzyme. – <https://patents.google.com/patent/WO1994028117A1/en?q=WO+1994028117A1> (accessed 11.11.2024).
18. Pat. WO 1998015619A1. High molecular weight trichoderma cellulase. – <https://patents.google.com/patent/WO1998015619A1/en?q=WO+1998015619A1> (accessed 11.11.2024).
19. Kobayashi T., Romaniec M.P.M., Fauth U. et al. Subcellulosome preparation with high cellulase activity from *Clostridium thermocellum* // *Appl. Environ. Microbiol.* 1990, 56, 10, P. 3040...3046. – <https://doi.org/10.1128/AEM.56.10.3040-3046.1990>.
20. Lamed R., Setter E., Baye E.A. Characterization of a cellulose-binding, cellulase-containing complex in *Clostridium thermocellum* // *J. Bacteriol.* 1983, 156, P. 828...836. – <https://doi.org/10.1128/jb.156.2.828-836.1983>.
21. Senadheera U.E., Jasintha D., Udayanga D., Hewawasam C. Natural and designer cellulosomes: A potential tool for enhancing microbial additive-mediated lignocellulosic agricultural waste composting // *Bioresour. Technol. Rep.* 2023, 25, 3. 101695. – <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2023.101695>.
22. Chinn M., Mbaneme V. Consolidated bioprocessing for biofuel production: recent advances // *Energy and Emission Control Technologies.* 2015. N 23. – <https://doi.org/10.2147/eect.s63000>.
23. Falke S., Betzel C. Dynamic Light Scattering (DLS): Principles, perspectives, applications to biological samples // *Radiation in Bioanalysis.* 2019. P. 173...193. – [https://doi.org/10.1007/978-3-030-28247-9\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-030-28247-9_6).
24. Lothert K., Eilts F., Wolff M. Quantification methods for viruses and virus-like particles applied in biopharmaceutical production processes // *Expert Rev. Vaccines.* 2022, 21, 4. 2072302. – <https://doi.org/10.1080/14760584.2022.2072302>.
25. Panina I.S., Filatova L.Y., Kabanov A.V., Klyachko N.I. An investigation of the physicochemical properties of both glutathione peroxidase I and its complexes with polyelectrolytes as promising agents for the treatment of diseases of the central nervous system // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2014, 69, 3. P. 112...116. – <https://doi.org/10.3103/S0027131414030079>.
26. Rabinovich M.L., Melnick M.S., Bolobova A.V. The structure and mechanism of action of cellulolytic enzymes // *Biochemistry (Mosc).* 2002, 67, 8. 850...871. – <https://doi.org/10.1023/a:1019958419032>.
27. Nemmaru B., Ramirez N., Farino C.J. et al. Reduced type - A carbohydrate - binding module interactions to cellulose I leads to improved endocellulase activity // *Biotechnol. Bioeng.* 2020, 118, 3. – <https://doi.org/10.1002/bit.27637>.
28. Zverlov V., Mahr S., Riedel K. et al. Properties and gene structure of a bifunctional cellulolytic enzyme (CelA) from the extreme thermophile 'Anaerocellum thermophilum' with separate glycosyl hydrolase family 9 and 48 catalytic domains // *Microbiology.* 1998, 144, P. 457...465. – <https://doi.org/10.1099/00221287-144-2-457>.
29. Solodushenkova T.S., Kornilova N.L., Shammut Yu.A. Technologies for the manufacture of linen clothing light and costume assortment combined with tissue bio-modification // *Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoystva, naukoemykiye tekhnologii i materialy (SMARTEX-2021).* Ivanovo: IVGPU, 2021, N 1. P. 312...318. – [https://doi.org/10.47367/2413-6514\\_2021\\_1\\_312](https://doi.org/10.47367/2413-6514_2021_1_312).
30. Radchenko O.V., Kornilova N.L., Ovsyannikova P.A. et al. Development of a technology for manufacturing linen clothes combined with biomodification of fabrics // *The News of higher educational institutions. Technology of Light Industry.* 2021, 52, 2. P.49...53. – [https://doi.org/10.46418/0021-3489\\_2021\\_52\\_02\\_11](https://doi.org/10.46418/0021-3489_2021_52_02_11).
31. Korotkova O.G., Semenova M.V., Rubtsova E.A. et al. Comparative analysis of the properties of recombinant endo-1,4-β-glucanase II and its chimeric form with a cellular binding module // *Moscow Univ. Chem. Bull.* 2019, 74, 5. P. 223...228. – <https://doi.org/10.3103/S0027131419050067>.
32. Ghose T.K. Measurement of cellulase activities // *Pure Appl. Chem.* 1987, 59. P. 257...268.
33. Pretsch E., Buhlmann Ph., Badertscher M. IR Spectroscopy // *Structure determination of organic compounds.* Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009. 67 p. – [https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-93810-1_7).
34. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Study of reducing destruction of lignin by FT-IR spectroscopy // *J. Appl. Spectr.* 2020, 87, 5. P. 779...783. – <https://doi.org/10.1007/s10812-020-01069-0>.
35. Pat. RU 2130515C1. Method of treating flax fiber. – <https://patents.google.com/patent/RU2130515C1/en?q=RU+2130515C1> (accessed 11.11.2024).
36. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Kalinin E.N. Comparison of the lignin structure from the bast and woody parts of the flax stem and its transformations in the presence of sulfur-containing reducing agents // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya (ChemChemTech.)* 2024, 67, 9. P. 90...102. – <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246709.7037>.

37. 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>.

38. Andème-Onzighi C., Girault R., His I. et al. Immunocytochemical characterization of early-developing flax fiber cell walls // Protoplasma. 2000, 213. P. 235...245. – <https://doi.org/10.1007/BF01282161>.

39. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. et al. Enzymative softening treatment of linen products: The impact of cellulases in the swollen fiber structure// Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022, 401, 5. P. 126...134. – [http://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2022\\_5\\_126](http://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_5_126).

40. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. et al. Selection of cellulases for impregnation of linen textile to perform the softening treatment // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2022, 402, 6. P. 98...105. – [https://doi.org/10.47367/0021-3497\\_2022\\_6\\_98](https://doi.org/10.47367/0021-3497_2022_6_98).

41. Shammut Yu.A., Aleeva S.V., Kornilova N.L. Method of liquid biosoftening of linen clothing materials: the role of fabric surface density // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2025, 415, 1. P. 113...122.

Рекомендована кафедрой материаловедения, товароведения, стандартизации и метрологии ИВГПИУ. Поступила 02.02.25.

---