УДК 677.021.15/.18+678.046.5
DOI 10.47367/0021-3497_2026_3_182

ВЛИЯНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ МОДИФИКАЦИИ ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА НА БЛОКИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ МАЛОВЯЗКИМ СВЯЗУЮЩИМ *

EFFECT OF ENZYMATIC MODIFICATION OF FLAX FIBER ON BLOCKING OF A POROUS SYSTEM WITH A LOW-VISCOSITY BINDER

С.В. АЛЕЕВА, С.Е. ШИПОВА, С.А. КОКШАРОВ, Е.Н. НИКИФОРОВА

S.V. ALEEVA, S.E. SHIPOVA, S.A. KOKSHAROV, E.N. NIKIFOROVA

(Ивановский государственный политехнический университет)

(Ivanovo State Polytechnic University)

E-mail: svetlana19750710@gmail.com

Исследование направлено на обоснование нового метода повышения влагостойкости льносодержащих композитов. Нами определены условия биомодификации льняного сырья для технологии двухстадийного формования композитов. Первая стадия включает пропитку маловязким связующим, способным проникать вглубь волокна и предотвращать сорбцию влаги. Подбор ферментов осуществлен с учетом размеров их молекул и частиц маловязкого олигоэфиракрилата МГФ-9, определяемых методом динамического рассеяния света. Метод газовой адсорбции использован для оценки развития пористой системы в волокне и ее заполнения полимерным связующим. Водопоглощение получаемых преформ исследовали в процессе 10-дневной выдержки в дистиллированной воде. Предложенный режим биомодификации обеспечивает рациональную трансформацию пористой системы волокна в результате деструкции аморфных примесей на его поверхности и формирования внутриволоконных мезопоровых пространств с требуемыми размерами. Преформа на основе подготовленного волокна имеет уникальную структуру высокоразветвленного межфазного слоя, создающего после отверждения полимера каркас, препятствующий набуханию волокна. Водопоглощение полуфабриката снижается в 7,4 раза в сравнении в преформой на основе исходного волокна и до 300 раз относительно базового уровня для неподготовленного льняного сырья. Нами прослежено негативное влияние ксиланазы при биомодификации льняного волокна на сорбцию олигоакрилата и влагостойкость преформ.

The research is aimed at increasing the moisture resistance of flax-containing composites. We have determined the conditions for biomodification of flax raw materials for two-stage molding of composites. The first stage involves impregnation with a low-viscosity binder capable of penetrating the fiber structure and preventing moisture sorption. The selection of enzymes was carried out taking into account the sizes of their molecules and particles of oligoesteracrylate MGF-9, determined by the method of dynamic light scattering. The gas adsorption method is used to evaluate the development of a porous system in a fiber and its filling with a polymer binder. The water absorption of the obtained preforms was studied during 10-day

* Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 25-29-00078, https://rscf.ru/project/25-29-00078/. В работе использована приборная база ЦКП “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

exposure in distilled water. The proposed biomodification regime ensures the rational transformation of the porous system of fiber as a result of the destruction of amorphous impurities on its surface and the formation of intra-fiber mesopore spaces with the required dimensions. The preform based on modified fiber has a unique structure of a highly branched interfacial layer, which, after curing the polymer, creates a framework that prevents the fiber from swelling. The water absorption of the semi-finished product is reduced by 7.4 times compared to the preform based on the initial fiber and up to 300 times relative to the base level for unprepared linen raw materials. We have observed the negative impact of xylanase during flax fiber biomodification on oligoacrylate sorption and preform moisture resistance.

Ключевые слова: льняное волокно, объем пор, биомодификация, олигоэфиракрилат, подготовка преформ, водопоглощение.

Keywords: flax fiber, pore volume, biomodification, oligoesteracrylate, preform preparation, water absorption.

Лубяные волокна являются экологически чистой альтернативой для армирования композитных материалов благодаря безопасности их производства для окружающей среды, биоразлагаемости и возможности повторного использования в сочетании с такими функциональными преимуществами, как низкая плотность и сопоставимые удельные механические свойства, в сравнении с композитами на основе стекловолокна [1, 2]. Вместе с тем, дополняя анализируемые в обзоре [3] сведения о неблагоприятном проявлении их природной гидрофильности, отметим нарастающее внимание исследователей к поиску эффективных методов преодоления таких недостатков, как влагопоглощение и плохая совместимость волокнистого наполнителя с полимерными матрицами [4…6].

Признано, что повышенная гидрофильность лубоволокнистых материалов связана, прежде всего, с присутствием аморфных образований пектиновых веществ и гемицеллюлоз, макромолекулы которых содержат множество доступных центров гидратации. Их удаление с помощью физических, химических или биохимических методов предобработки способствует освобождению поверхности волокна, снижению его гидрофильности и усилению межфазной адгезии в композитах [7…9]. С этой целью применяется также дополнительная модификация поверхности волокна путем прививки гидрофобных соединений методами ацетилирования, силилирования и др. Однако, несмотря на улучшение межфазных взаимодействий и повышение механических характеристик армированных полимеров, эти методы признаются дорогостоящими и небезопасными для окружающей среды [10]. Также отмечают [11], что подобная гидрофобизация лишь замедляет процессы сорбции влаги, которая спустя какое-то время (до нескольких месяцев) вызывает набухание волокна, расслаивание композитов и ухудшение их эксплуатационных характеристик.

Классическим примером придания влагостойкости льносодержащим композитам является технология подготовки волокна Duralin® [12], включающая гидротермальную деструкцию нецеллюлозных полисахаридов с последующим "запеканием" образующихся олигосахаридов в структуре волокна. Достигаемое многократное снижение влагопоглощения подтверждает необходимость оказания модифицирующего воздействия не только на внешнюю поверхность волокнистого материала, но и на его капиллярно-пористую систему.

Биологическим прототипом влагостойкого лигноцеллюлозного материала является ксилема льняного стебля, которая имеет сходный набор биополимеров, но не набухает в условиях постоянного контакта с впитываемой из почвы влагой [3, 13]. Осо-

бенность морфологии ксилемы льна обусловлена тем, что наряду с транспортными функциями эти ткани обеспечивают и механическую прочность стебля [14]. Для этого в процессе роста льна-долгунца в клеточных стенках ксилемы формируется сковывающий лигнинный каркас [15].

Мы исследуем возможность достижения аналогичных преобразований в лубоволокнистых пучках путем биохимической модификации льняного сырья в сочетании с перспективными методами двухстадийного формования композитов, на первой стадии которых проводится обработка волокна маловязким связующим перед нанесением матричной смолы [3, 16, 17]. Предпосылкой для использования в качестве маловязкого связующего олигоэфиракрилата МГФ-9 (ОЭА), производимого отечественной промышленностью, послужили сведения об улучшении межфазной адгезии в результате предварительной прививки короткоцепочечных полимеров, таких как метилметакрилат, изоцианатоэтилметакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, глицидилметакрилат или алкилгаллаты [18…22].

Подбор модифицирующей композиции ферментов должен обеспечить не только эффективное расщепление биополимеров в окружении льняных комплексов, но и вскрытие капиллярно-пористой системы волокна для внедрения ОЭА в его структуру. Профиль субстратной специфичности биокатализаторов мы определяли с учетом особенностей полимерного состава и химического строения спутников целлюлозы в лубоволокнистом сырье перспективных отечественных сортов льна-долгунца [23, 24]. Методом ИК-спектроскопии определено, что основным компонентом гемицеллюлоз в углевод-белковом комплексе межволоконных связующих веществ являются гетерополимеры на основе маннана, в частности галактоглюкоманнан [24], а в клеточной стенке волокна в окружении фибрилл целлюлозы преобладающей разновидностью нейтральных полисахаридов являются ксиланы [25].

В предыдущем сообщении [26] нами продемонстрировано увеличение равновесной сорбции ОЭА в 2…2,7 раза после модификации льноволокнистых материалов селекционного сорта "Зарянка" с применением специальной полиферментной композиции на пектиназно-маннаназной основе. Но дополнение этой группы биокатализаторов ксиланазой понижало прирост сорбции ОЭА до 1,6 раза.

При постановке задач исследования учтены мнения некоторых специалистов о контрпродуктивном использовании эндоксиланазы при модификации льноволокнистых армирующих наполнителей для композитов. В частности, согласно [27] лучшие результаты предобработки льняной пряжи достигаются при комбинировании действия пектиназы не с ксиланазой, а с ксилоглюканазой. Последний фермент катализирует гидролиз макромолекул разветвленных глюканов, в которых остатки ксилозы присутствуют только в боковых ответвлениях.

Авторы [28] продемонстрировали результаты оценки влияния различных ферментов на изменение морфологии льняного и конопляного волокон методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В случае воздействия пектиназ в комплексе с ксиланазой обнажение целлюлозных фибрилл сопровождалось снижением краевого угла смачивания образцов, что характеризует повышение гидрофильности волокнистых материалов.

Цель настоящего исследования состояла в оценке влияния состава полиферментной композиции на изменение параметров внутриволоконной пористой системы льняных материалов, ее доступности для маловязкого связующего во взаимосвязи с сокращением водопоглощения получаемых преформ армирующего наполнителя для полимерных композитов.

Материалы и методы

В развитие результатов [26] исследования проведены на той же партии стланцевого волокна льна-долгунца "Зарянка", выращенного на опытных полях Института льна ФГБНУ ФНЦ ЛК (г. Торжок, Тверская обл.). Препарат ОЭА приобретен в ООО "Меркурий" (г. Санкт-Петербург).

При создании полиферментных композиций применены следующие коммерческие биопрепараты и гомогенные ферменты:

Fekord 2015-B (ООО "Фермент", Беларусь), *Mannase* и *Xylanase SBE-XY20* (Sunson Group, Китай), *pectinase P4716* и *Alcalase 2.4L* (Sigma-Aldrich, США).

Анализ размера глобул ферментов в гидрозоле биопрепаратов и размера частиц в спиртовом растворе ОЭА проведен методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS.

Свойства исходного льняного волокна (образец $ЛВ_0$) сопоставлены с продуктами биомодификации пектиназно-маннаназной композицией, обеспечившей в [26] максимальный уровень равновесной сорбции ОЭА (образец $ЛВ_{ПМ}$), а также с дополнительным введением в ее состав препарата *Xylanase SBE-XY20* (образец $ЛВ_{ПМК}$).

Подбор концентрации биопрепаратов в композициях обеспечил следующий профиль активности ферментов в технологических растворах (ед./мл): β-маннаназа − 150, пектиназы − 50, эндопротеаза − 20, а также эндоксиланаза − 20 (только для образца $ЛВ_{ПМК}$). Величину активности ферментов определяли в соответствии с принятыми методиками физико-химического анализа скорости расщепления соответствующих модельных субстратов [29].

Модификацию волокна проводили в аппарате автоклавного типа, схема которого представлена в [30], путем реверсной циркуляции раствора (40…45 ºС; pH 5,5; гидромодуль 1:10) в течение 40 мин. После промывки теплой (45 ºС) водой волокно сушили в термошкафу при 80 ºС.

Для оценки заполнения пористой структуры волокнистого материала образцы подвергали вакуумной сушке (20 кПа; 40 °С; 1 ч), помещали в сито и погружали в емкость с ОЭА. После 2-часовой выдержки при комнатной температуре образцы отжимали на фильтровальной бумаге, продували воздухом для удаления несвязанных адсорбционными взаимодействиями остатков ОЭА из межволоконных пространств и подвергали прогреву при 80 ºС в течение 5 мин.

Изменение состояния пористой структуры льноволокнистых материалов оценивали методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при 77 К на газосорбционном анализаторе NOVA 1200e. Перед измерением измельченные образцы подвергали вакуумной сушке. Расчет распределения внутреннего свободного объема (V_P, см^3/г) по размеру пор осуществлен компьютерной программой прибора по ниспадающей ветви адсорбционно-десорбционной кривой методом BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

Для получения волокнистых преформ использовали композицию ОЭА с отвердителем (пероксид циклогексанона; производитель ОАО "Пермские полиэфиры", г. Пермь) и ускорителем полимеризации (октоат кобальта; ООО "Уралхимснаб", г. Екатеринбург). Обработку осуществляли на установке для нанесения вязких жидкостей смачиваемым валом, моделирующей работу машин для обработки ткани "фуляр" (https://russian.alibaba.com/g/foulard-machine.html?ysclid=mfq0tyai8g23499999 (дата обращения: 22.09.2025)). Холст отжимали в валковой паре для выдавливания излишков маловязкого связующего и распределения его в слоях волокна. После выдержки при комнатной температуре в течение 24 ч образцы формовали в плоскую пластину с прогревом в течение 10 минут на термопрессе Japsew SR-600 (120 °С; 1,5 МПа).

Водопоглощение получаемых льносодержащих преформ анализировали в соответствии с международным стандартом ASTM D5229/D5229M-14 путем погружения в дистиллированную воду при 25 ºС на 10 дней. Равновесное водопоглощение (W_e, %) рассчитывали по уравнению:

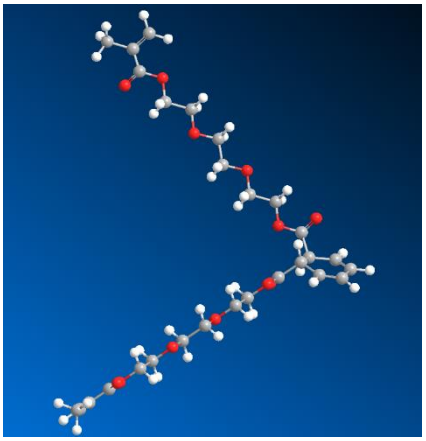
$$W_e = {m_t - m_0}/{m_0} \times 100, \qquad (1)$$

где m_0 и m_t – масса образца до и после водной обработки соответственно.

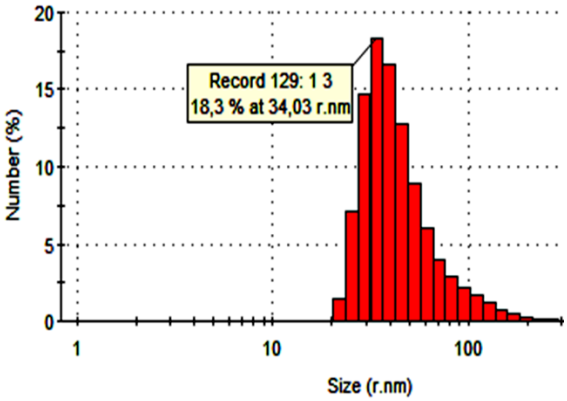
Результаты и обсуждение

Препарат ОЭА является продуктом цепной полимеризации метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталиевого ангидрида. Массовая доля основного вещества − 98%. Фактическая величина динамической вязкости при 20 ºС составила 150 мПа·с. Максимальное значение показателя в соответствии с ТУ 2226-002-99176106-2012 может достигать 220 мПа·с.

Колебания реологических свойств продукта обусловлены, по-видимому, не только отличающимся количеством звеньев в олигомерных цепочках, но и склонностью субъединиц к межмолекулярным взаимодействиям без образования химических связей. Об этом свидетельствуют представленные на рис. 1 пространственная формула мономера (а) и диаграмма распределения относительного числа частиц в препарате ОЭА по их размерам (б).



а)



б)

Рис. 1

В мономерном звене ОЭА оксиэтильные цепи имеют разнонаправленную ориентацию относительно плоскости бензольного кольца, не перекрывая его пространственное расположение. Это создает условия для ассоциации субъединиц посредством стэкинг-взаимодействия, то есть путем расположения ароматических фрагментов друг над другом с возникновением межмолекулярного перекрытия р-орбиталей в π-сопряженных системах между прилегающими бензольными кольцами.

Размерные параметры мономерного звена ОЭА определены методом группового вклада (*Joback fragmentation method*) в компьютерном приложении ChemDraw Professional. Полученное значение мольного объема 1647,5 см^3/моль позволяет рассчитать величину диаметра мономера – 0,963 нм.

Вместе с тем данные рис. 1, б свидетельствуют, что минимальный размер фракций олигомеров составляет 20 нм, а максимальное значение для наиболее крупных агломератов превышает 200 нм. Размер доминирующей фракции показан на диаграмме. При оценке эффективности биомодификации волокнистых материалов целесообразно учитывать, что более 40% частиц в препарате ОЭА имеют размеры в интервале от 20 до 35 нм, а в диапазон до 50 нм входит почти 3/4 дисперсной фазы.

Подбор ферментных препаратов для повышения сорбционной емкости льняных материалов в отношении ОЭА [26] осуществлялся исходя из селективности их действия на определенные виды спутников льняной целлюлозы, а также с учетом размера их глобул для комплексного расщепления связующих веществ как снаружи волокна, так и внутри клеточной стенки. С этой целью потребовалось применние двух коммерческих препаратов *Fekord 2015-B* и *Mannase* с отличающимися изоформами фермента β-маннаназа (КФ 3.2.1.78). На рис. 2 сопоставлены диаграммы распределения относительного числа частиц по их размеру в растворах биопрепаратов (1 – *Fekord 2015-B*; 2 – *Mannase*; 3 – *Alcalase 2.4L*; 4 – *pectinase P4716*; 5 – *Xylanase SBE-XY20*).

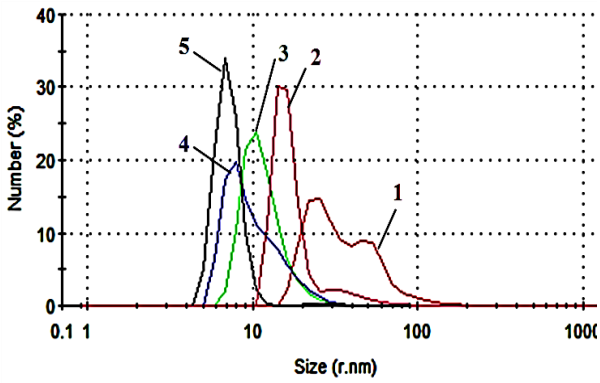


Рис. 2

С учетом увеличения поперечных размеров мезопор при набухании волокна до 30…35 нм [31] можно полагать, что более крупные изоформы маннаназы препарата *Fekord 2015-B* обеспечат эффективную деструкцию нейтральных полисахаридов в окружении элементарных волокон. В то же время менее габаритные энзимы препарата *Mannase* способны проникать в пористую систему волокна, воздействуя на комплементарные компоненты межфибриллярного матрикса клеточной стенки.

Ферменты препарата *pectinase P4716* (эндо-α-1,4-полигалактуроназа КФ 3.2.1.15 и экзо-α-1,4-полигалактуронозидаза КФ 3.2.1.82) проявляют активность на участках макромолекул пектиновых веществ, не содержащих метоксилированные галактуронатные звенья. Зона их действия ограничивается наружными примесными образованиями и слоем первичной клеточной стенки волокна, поскольку в межфибриллярном матриксе вторичной клеточной стенки преимущественно содержится высокометоксилированная форма пектинов.

Препарат *Alcalase 2.4L* содержит эндопротеазу, которая, согласно паспортным данным, способна катализировать гидролиз всех видов белка. В функции этого компонента полиферментной системы входит деструкция гликопротеинов, макромолекулы которых, имея ортогональное расположение с цепями гемицеллюлоз и пектина (см. схему в [16]) и взаимодействуя с карбоксильными группами последних, скрепляют пространственную сетчатую структуру углевод-белкового комплекса. Кривые 3 и 4 на рис. 2 свидетельствуют, что размерные параметры протеазы и пектолитических ферментов обеспечивают возможность эффективного проявления их активности как в зоне связующих веществ лубяного пучка, так и в межфибриллярном матриксе клеточной стенки.

Наименьший размер имеют молекулы ксиланазы в препарате *Xylanase SBE-XY20*. Мода кривой 5 приходится на 6,8 нм. Благодаря такой миниатюрности этот препарат не остается безучастным статистом при биомодификации льняного волокна, что получилось, в частности, с препаратом *E-GALCJ* (Megazyme Ltd., Ireland) [26]. По-видимому, для рекомбинантной эндо-1,4-β-галактаназы этого препарата комплементарные биополимеры (β-D-галактан, арабиногалактаны) присутствуют в льняном волокне в незначительных количествах.

Ксиланы, как отмечалось выше, в льняном волокне имеются, но дислоцированы они преимущественно к окружении целлюлозных фибрилл. Результаты дисперсионного анализа демонстрируют, что габариты *Xylanase SBE-XY20* позволяют добиться необходимой глубины проникновения ферментов в структуру волокна.

На рис. 3 сопоставлены диаграммы долевого вклада поровых пространств с соответствующими поперечными размерами (D) в общую величину внутреннего свободного объема (V_P) в сравниваемых образцах льноволокнистых материалов (а) и полученных на их основе преформ с нанесенным ОЭА (б): 1 и 1* – $ЛВ_0$; 2 и 2* – $ЛВ_{ПМ}$; 3 и 3* – $ЛВ_{ПМК}$.

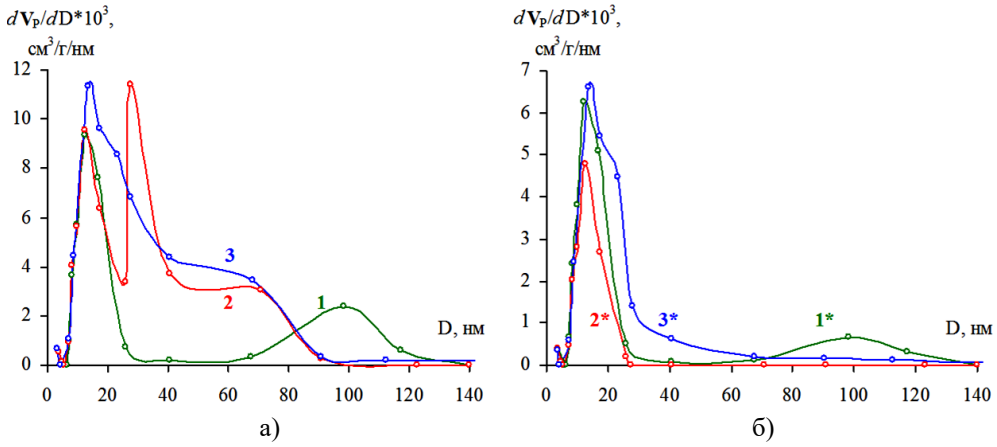


Рис. 3

Кривая 1 показывает, что внутренний объем в структуре высушенного $ЛВ_0$ сформирован с преимущественным участием двух типов мезопоровых пространств, параметры которых локализованы на разных участках размерной шкалы. Значительную часть свободного объема формируют поры клеточной стенки волокна с поперечным размером 10…20 нм, максимум приходится на 12,3 нм. Поровые пространства с размерами 80…110 нм присутствуют во внешних межволоконных образованиях связующих веществ льняных комплексов. Почти полное их исчезновение на диаграммах 2 и 3 отражает высокую эффективность ферментативного освобождения поверхности волокна от гидрофильных полимерных примесей.

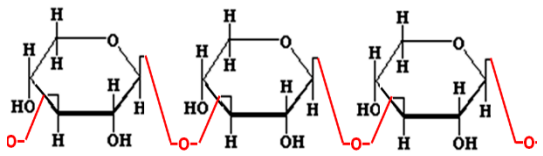
На кривой 2 пик малоразмерных поровых пространств практически не меняется. При этом формируется развитая сеть мезопор с размерами 25…70 нм, что обусловлено эффективным разрушением межфибриллярного лигноуглеводного комплекса в первичной клеточной стенке, где его массовая доля составляет более 60% [32]. Пик новой группы мезопоровых пространств приходится на 27,7 нм. Сопоставление с данными рис. 1, б подтверждает создание условий для внедрения 80% общего числа частиц ОЭА вглубь элементарных волокон образца $ЛВ_{ПМ}$, модифицированного пектиназно-маннаназной композицией.

Анализ кривой 3 позволяет сделать заключение о наличии двух разнонаправленных эффектов дополнительного воздействия ксиланазы. С одной стороны, разрушение макромолекул ксилана в аморфных зонах целлюлозных микрофибрилл увеличивает объем малоразмерных поровых пространств и смещает положение пика на 14 нм. Однако эта часть внутреннего свободного объема остается недоступной для олигомеров ОЭА. С другой стороны, удаление ксилана с поверхности микрофибрилл в первичной клеточной стенке повышает вероятность их взаимодействия между собой с образованием водородных связей между функциональными группами целлюлозы. Это проявляется в снижении вклада фракции мезопор 30…40 нм, которое не компенсируется за счет прироста объема поровых пространств с размерами 40…70 нм. В результате суммарная величина V_P в образце $ЛВ_{ПМК}$ составляет 2,75 см^3/г при исходном значении 0,68 см^3/г для $ЛВ_0$, в то время как для $ЛВ_{ПМ}$ показатель V_P возрастает почти в 5 раз (до 3,35 см^3/г).

Последствия неблагоприятного влияния ксиланазы демонстрируют данные рис. 3, б. Общее для всех преформ понижение объемного показателя поровых пространств обусловлено определением значений V_P в расчете на единицу массы образца, величина которой возрастает пропорционально количеству поглощенного ОЭА. Именно это обстоятельство обусловливает наименьший вклад малоразмерных поровых пространств вторичной клеточной стенки волокна на кривой 2, которые не заполняются маловязким связующим в армирующем наполнителе $ЛВ_{ПМ}$ так же, как и при использовании других волокнистых материалов. При этом новообразующиеся в $ЛВ_{ПМ}$ мезопоры с размерами 25…70 нм целиком заполняются мелкими фракциями ОЭА, которые, объединяясь при полимеризации с крупными ассоциатами, дислоцированными на поверхности волокна, образуют высокоразвитую трехмерную структуру межфазного слоя, защищающего материал от проникновения влаги.

Пропитка исходного волокна маловязким связующим (кр. 1*) понижает объемную составляющую макропоровых пространств. Однако гидрофильная природа нецеллюлозных полисахаридов в окружении льняных волокон препятствует не только проникновению ОЭА в пористую систему клеточной стенки, но и полному насыщению аморфных областей в межволоконных прослойках.

Специфическая роль ксилана связана с присутствием в льняном волокне особой формы полимера, в которой звенья D-ксилопиранозы соединены β-(1→3)-гликозидными связями [33]:



(2)

Вследствие односторонней направленности гидроксилов такие полимеры примыкают к макромолекулам целлюлозы и образуют на поверхности фибрилл пограничный слой без наружно ориентированных гидрофильных группировок. Это и обеспечивает целлюлозным материалам способность к участию в липофильных взаимодействиях при поглощении неполярных жидкостей. Разрушение таких ксиланов при биомодификации льняного волокна повышает гидрофильность поверхности целлюлозных фибрилл и тормозит поглощение ОЭА. Как следствие, в преформе на основе $ЛВ_{ПМК}$ даже после продавливания в жале валов остаются незаполненными как образовавшиеся при ферментации мезопоры с размером 25…70 нм, так и небольшие по относительному объему, но абсолютно нежелательные по факту своего присутствия наружные поры с размерами 80…140 нм. Это сохраняет магистральную систему для проникновения влаги в структуру волокна вплоть до глубоких слоев вторичной клеточной стенки.

На рис. 4 приведены кинетические кривые сорбции воды образцами преформ, полученных на основе сравниваемых льноволокнистых материалов (1*–$ЛВ_0$; 2*–$ЛВ_{ПМ}$; 3*–$ЛВ_{ПМК}$).

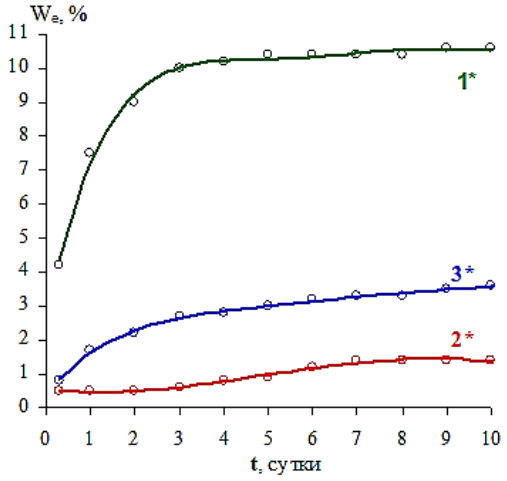


Рис. 4

Для справки заметим, что в контрольном эксперименте водопоглощение немодифицированного волокнистого материала $ЛВ_0$ в течение 24 часов пребывания в дистиллированной воде выходит на равновесный уровень 3,8…4,2 г/г, т. е. величина W_e составляет ~400%. Высокая сорбционная емкость льняного сырья обусловлена набуханием целлюлозных фибрилл, увеличением поперечных размеров волокна и его внутреннего свободного объема.

На этом фоне даже при создании гидрофобной оболочки полимеризованного ОЭА на поверхности льняных комплексов в $ЛВ_0$ (кривая 1*) наблюдаем начальное торможение сорбционного процесса в 50 раз. По-видимому, блокирование поверхности немодифицированного волокна при погружении в более значительные объемы матричной смолы может дать и более ощутимое стартовое замедление сорбции воды аморфными образованиями межволоконного углевод-белкового комплекса. Однако, как и в случае с нанесением ОЭА, доступность пористой системы волокна предопределяет неизбежность дальнейшей стадии медленной сорбции, сопровождающейся набуханием целлюлозных фибрилл.

Кривая 2* демонстрирует, что вариант ферментативной модификации при получении образца $ЛВ_{ПМ}$ не только исключает накопление влаги в межволоконных пространствах формируемой преформы. Благодаря образованию разветвленной структуры межфазного слоя с проникновением ОЭА в поровые пространства первичной клеточной стенки волокна создается каркас, который способен препятствовать набуханию волокна при неизбежном попадании какого-то количества воды в мезопоровые пространства вторичной клеточной стенки. Результаты эксперимента показывают, что применение оптимальной полиферментной композиции при модификации волокна понижает водопоглощение преформы до 1,4%, что в 7,4 раза ниже уровня равновесной сорбции для преформы на основе $ЛВ_0$.

Кривая 3* демонстрирует, что биообработка льняного сырья в присутствии ксиланазы, безусловно, сохраняет значительную часть положительного действия основных компонентов модифицирующей полиферментной системы. Однако наличие стадии "быстрой" сорбции отражает негативный

результат инициируемого ксиланазой обнажения целлюлозных фибрилл как на поверхности волокон, так и во внутриволоконных поровых пространствах, что повышает их гидрофильность и ослабляет межфазные взаимодействия с ОЭА в преформе на основе $ЛВ_{ПМК}$. Последнее обстоятельство проявляется в том, что при частичном заполнении мезопоровых пространств в структуре волокна отверждение ОЭА не создает каркас, способный препятствовать набуханию волокна при попадании воды в слои вторичной клеточной стенки. По-видимому, с этим связано повышение в 2,6 раза показателя W_e при 10-дневной экспозиции в сравнении кр. 2*, а также сохраняющаяся к этому моменту тенденция к нарастанию водопоглощения преформой на основе $ЛВ_{ПМК}$, в то время как два других образца еще раньше достигают сорбционного насыщения.

ВЫВОДЫ

Результаты исследований позволяют обосновать методологию подготовки льняного волокна для получения влагостойких армированных композитов с использованием двух типов полимерного связующего. Исходными данными для разработки технологического режима биомодификации трепаного льняного волокна являются результаты анализа размера частиц в препарате маловязкого связующего, используемого для обработки волокна перед нанесением матричной смолы. Подбор состава полиферментной композиции осуществляется с учетом химического строения гемицеллюлоз и пектиновых веществ, а также размера глобулы ферментов в используемых биопрепаратах для обеспечения эффективного проявления каталитической активности при разрушении как наружного биополимерного окружения волокон, так и межфибриллярного матрикса в первичной клеточной стенке.

Подобран состав полиферментной композиции для создания преформ модифицированного льняного волокна с применением маловязкого олигоэфиракрилата МГФ-9. Прослежено изменение объемных параметров в компонентах капиллярно-пористой системы льноволокнистого материала после биомодификации и эффективность ее заполнения маловязким связующим. Развитие пористой системы с 5-кратным увеличением внутреннего свободного объема волокна, доступного для внедрения малоразмерных фракций олигоэфиракрилата в новообразующиеся мезопоровые пространства первичной клеточной стенки, создает условия для формирования сковывающего полимерного каркаса, предупреждающего набухание волокна в воде. Биомодификация волокна снижает равновесное водопоглощение преформы в 7,4 раза по сравнению с преформой на основе исходного волокнистого материала и в 270…300 раз относительно сорбционной емкости базового льняного сырья, применяемого в традиционных технологиях армирования полимерных композитов.

Прослежено последовательное проявление негативного влияния ксиналазы в составе модифицирующей полиферментной композиции, которое связано, по-видимому, с разрушением гидрофобизирующей ксилановой оболочки на поверхности целлюлозных фибрилл. Активация межфибриллярных взаимодействий с образованием множественных водородных связей между обнаженными макромолекулами целлюлозы снижает технологически необходимый прирост объема пор в структуре волокна в 1,3 раза. Усиление гидрофильности поверхности фибрилл препятствует заполнению внутриволоконных мезопоровых пространств маловязким связующим, что отражается в повышении водопоглощающей способности получаемых преформ в 2,6 раза по сравнению с полуфабрикатом на основе волокна, модифицированного композицией с оптимальным составом ферментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *De Queiroz H., Santos N.V., Banea M.D. et al.* Mechanical characterization of novel natural fibre reinforced composites via a three-dimensional fibre architecture // Compos. Sci. Technol. 2024. 261. 3. 110996. – https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2024.110996.

2. *Santos N.V., Giubilini A., Minetola P. et al.* Towards sustainable additive manufacturing of continuous natural yarn-reinforced thermoplastic biocomposites: a review // Cellulose. 2025. 32. 10.

P. 5763…5793. – https://doi.org/10.1007/s10570-025-06594-9.

3. *Алеева С.В., Шипова С.Е., Зяблов В.А. и др.* Сырьевой потенциал и совершенствование методов подготовки льняного волокна для композитных материалов (Обзор) // Изв. вузов. Технология текст. промышленности. 2025. № 2. С. 5…26. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2025_2_5.

4. *Neto J., de Queiroz H., Aguiar R. et al.* A review of recent advances in hybrid natural fiber reinforced polymer composites // J. Renew. Mater. 2021. 10. 3. P. 561…589. – https://doi.org/10.32604/jrm.2022.017434.

5. *Setswalo K., Oladijo P., Namoshe M. et al.* The water absorption and thermal properties of Green Pterocarpus Angolensis (Mukwa)-polylactide composites // J. Nat. Fibers**.** 2022. 20. 1. P. 1…18. – https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2124217.

6. *Gunwant D.* Interfacial strengthening in bio-inspired materials: a review // Compos. Interfaces. 2024. 32. 1277. P. 1…77. – https://doi.org /10.1080/09276440.2024.2417337.

7. *George M., Mussone P.G., Alemaskin K. et al.* Enzymatically treated natural fibres as reinforcing agents for biocomposite material: mechanical, thermal, and moisture absorption characterization // J. Mater. Sci. 2016. 51. P. 2677…2686. – https://doi.org /10.1007/s10853-015-9582-z.

8. *Liu M., Thygesen A., Summerscales J. et al.* Targeted pre-treatment of hemp bast fibres for optimal performance in biocomposite materials: A review // Ind. Crop. Prod. 2017. 108. P. 660…683. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.027.

9. *Eleutério T., Trota M.J., Meirelles M.G. et al.* A review of natural fibers: classification, composition, extraction, treatments, and applications // Fibers. 2025. 13. 9. 119. – https://doi.org/10.3390/fib13090119.

10. *D'Eusanio V., Rivi M., Malferrari D. et al.* Optimizing hempcrete properties through thermal treatment of hemp hurds for enhanced sustainability in green building // Sustainability. 2024. 16. 23. 10404. – https://doi.org/10.3390/su162310404.

11. *Christian S.J., Billington S.* Moisture diffusion and its impact on uniaxial tensile response of biobased composites // Compos. B Eng. 2012. 43. P. 2303…2312. – https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.11.063.

12. *Alix S., Colasse L., Morvan C. et al.* Pressure impact of autoclave treatment on water sorption and pectin composition of flax cellulosic-fibres // Carbohydr. Polym. 2014. 102. P. 21…29. – https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.092

13. *Blervacq A.-S., Moreau M., Duputié A., Hawkins S.* Comparative analysis of G-layers in bast fiber and xylem cell walls in flax using Raman spectroscopy // Biomolecules. 2023. 13. 3. 435. – https://doi.org /10.3390/biom13030435.

14. *Nuez L., Magueresse A., Lu P. et al.* Flax xylem as composite material reinforcement: Microstructure and mechanical properties // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2021. 149. 00. 106550. – https://doi.org /10.1016/j.compositesa.2021.106550.

15. *Yao L., Wang R., Yoo C.G. et al.* Visualization of lignification in flax stem cell walls with novel click-compatible monolignol analogs // Front. Plant Sci. 2024. 15. – https://doi.org/10.3389/fpls.2024.1423072.

16. *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.

17. *Dos Santos G.I., Gaglieri C., Alarcon R.T. et al.* Glycerol and maleic anhydride-based acrylic polyester: A solution for greener photocurable resins for 3D printing of renewable materials // ACS Sustain. Chem. Eng. 2025. 13. 25. – https://doi.org/10.1021 /acssuschemeng.5c03006.

18. *Chen T.T., Liu W.D., Qiu R.H.* Mechanical properties and water absorption of hemp fibres-reinforced unsaturated polyester composites: effect of fibre surface treatment with a heterofunctional monomer // BioResources. 2013. 8. P. 2780…2791. – https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2780-2791.

19. *Moawia R.M., Nasef M.M., Mohamed N.H. et al.* Modification of flax fibres by radiation induced emulsion graft copolymerization of glycidyl methacrylate // Radiat. Phys. Chem. 2016. 122. P. 35…42. – https://doi.org/10.1016/ j.radphyschem.2016.01.008.

20. *Ni X., Dong A., Fan X. et al.* Jute/polypropylene composites: Effect of enzymatic modification on thermo-mechanical and dynamic mechanical properties // Fibres Polym. 2015. 16. P. 2276…2283. – https://doi.org/10.1007/s12221-015-5475-7.

21. *Singha A.S., Rana R.K.* Graft copolymerization of methyl methacrylate onto agave americana fibres and evaluation of their physicochemical properties // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2010. 15. 1. P. 27…42. – https://doi.org/10.1080/10236660903299283.

22. *Qiu R., Ren X., Li K.* Effect of fibre modification with a novel compatibilizer on the mechanical properties and water absorption of hemp-fibre-reinforced unsaturated polyester composites // Polym. Eng. Sci. 2012. 52. P. 1342…1347. – https://doi.org/10.1002/pen 1082.

23. *Алеева С.В., Кокшаров С.А.* Взаимосвязь между строением и биокатализируемой деструкцией пектиновых веществ льняных материалов: специфика проявления при биологических методах выделения волокнистого сырья // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 101…108. – https://doi.org/10.14258/jcprm.201404290.

24. *Алеева С.В., Шипова С.Е., Зяблов В.А. и др.* Биомодификация льноволокнистого сырья для полимерных композитных материалов: эффективность дробления льняных комплексов // Химия растительного сырья. 2026. №1. С. 302…312. – https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117024.

25. *Cosgrove D.J., Jarvis M.C.* Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls // Front. Plant Sci. 2012. 3. 204. – https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00204.

26. *Алеева С.В., Шипова С., Кокшаров С.А.* Регламентирование биохимической модификации льняного волокна для армирования полимерных

композитов // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2025). 2025. С. 160…166.

27. *Seghini M.C., Tirillò J., Bracciale M.P. et al.* Surface modification of flax yarns by enzymatic treatment and their interfacial adhesion with thermoset matrices // Appl. Sci. 2020. 10. 8. 2910. – https://doi.org/10.3390/app10082910.

28. *George M., Mussone P., Bressler D.* Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes // Ind. Crop. Prod. 2014. 53. 2. P. 365…373. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.037.

29. *Рухлядева А.П., Полыгалина Г.В.* Методы определения гидролитических ферментов. М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. 288 с.

30. *Алеева С.В., Радченко О.В., Кокшаров С.А. и др.* Применение ферментативного мягчения в производстве льняных изделий платьево-блузочного ассортимента // Изв. вузов. Технология текст. промышленности. 2023. № 5. С. 155…163. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2023_5_155.

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

32. *Baracat A., Winter H., Rondeau-Mouro C. et al.* Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization: a model study of lignin carbohydrate complex formation // Planta. 2007. 226. P. 267…281. – https://doi.org/10.1007/s00425-007-0479-1.

33. *Wojtasik W., Kulma A., Dymińska L. et al.* Fibres from flax overproducing β-1,3-glucanase show increased accumulation of pectin and phenolics and thus higher antioxidant capacity // BMC Biotechnology. 2013. 13. 1. 10. – https://doi.org/10.1186/1472-6750-13-10.

R E F E R E N C E S

1. *De Queiroz H., Santos N.V., Banea M.D. et al.* Mechanical characterization of novel natural fibre reinforced composites via a three-dimensional fibre architecture // Compos. Sci. Technol. 2024, 261, 3, 110996. – https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2024.110996.

2. *Santos N.V., Giubilini A., Minetola P. et al.* Towards sustainable additive manufacturing of continuous natural yarn-reinforced thermoplastic biocomposites: a review // Cellulose. 2025, 32, 10. P. 5763…5793. – https://doi.org/10.1007/s10570-025-06594-9.

3. *Aleeva S.V., Shipova S.E., Zyablov V.A. et al.* Raw material potential and improving the methods of flax fiber preparation for composite materials (Review) // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2025, 416, 2. P. 5…26. – http://doi.org/10.47367/0021-3497_2025_2_5.

4. *Neto J., de Queiroz H., Aguiar R. et al.* A review of recent advances in hybrid natural fiber reinforced polymer composites // J. Renew. Mater. 2021, 10, 3. P. 561…589. – https://doi.org/10.32604/jrm.2022.017434.

5. *Setswalo K., Oladijo P., Namoshe M. et al.* The water absorption and thermal properties of Green Pterocarpus Angolensis (Mukwa)-polylactide composites // J. Nat. Fibers**.** 2022, 20, 1. P. 1…18. – https://doi.org/10.1080/15440478.2022.2124217.

6. *Gunwant D.* Moisture resistance treatments of natural fiber-reinforced composites: a review // Compos. Interfaces. 2025, 31, 1. P. 1…69. – https://doi.org/10.1080/09276440.2024.2303543.

7. *George M., Mussone P.G., Alemaskin K. et al.* Enzymatically treated natural fibres as reinforcing agents for biocomposite material: mechanical, thermal, and moisture absorption characterization // J. Mater. Sci. 2016, 51. P. 2677…2686. – https://doi.org /10.1007/s10853-015-9582-z.

8. *Liu M., Thygesen A., Summerscales J. et al.* Targeted pre-treatment of hemp bast fibres for optimal performance in biocomposite materials: A review // Ind. Crop. Prod. 2017, 108. P. 660…683. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.07.027.

9. *Eleutério T., Trota M.J., Meirelles M.G. et al.* A review of natural fibers: classification, composition, extraction, treatments, and applications // Fibers. 2025, 13, 9, 119. – https://doi.org/10.3390/fib13090119.

10. *D'Eusanio V., Rivi M., Malferrari D. et al.* Optimizing hempcrete properties through thermal treatment of hemp hurds for enhanced sustainability in green building // Sustainability. 2024, 16, 23, 10404. – https://doi.org/10.3390/su162310404.

11. *Christian S.J., Billington S.* Moisture diffusion and its impact on uniaxial tensile response of biobased composites // Compos. B Eng. 2012, 43. P. 2303…2312. – https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.11.063.

12. *Alix S., Colasse L., Morvan C. et al.* Pressure impact of autoclave treatment on water sorption and pectin composition of flax cellulosic-fibres // Carbohydr. Polym. 2014, 102, P. 21…29. – https://doi.org /10.1016/j.carbpol.2013.10.092

13. *Blervacq A.-S., Moreau M., Duputié A., Hawkins S.* Comparative analysis of G-layers in bast fiber and xylem cell walls in flax using Raman spectroscopy // Biomolecules. 2023, 13, 3, 435. – https://doi.org /10.3390/biom13030435.

14. *Nuez L., Magueresse A., Lu P. et al.* Flax xylem as composite material reinforcement: Microstructure and mechanical properties // Compos. Part A Appl. Sci. Manuf. 2021, 149, 00, 106550. – https://doi.org /10.1016/j.compositesa.2021.106550.

15. *Yao L., Wang R., Yoo C.G. et al.* Visualization of lignification in flax stem cell walls with novel click-compatible monolignol analogs // Front. Plant Sci. 2024, 15. – https://doi.org/10.3389/fpls.2024.1423072.

16. *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.

17. *Dos Santos G.I., Gaglieri C., Alarcon R.T. et al.* Glycerol and maleic anhydride-based acrylic polyester: A solution for greener photocurable resins for 3D printing of renewable materials // ACS Sustain. Chem.

Eng. 2025, 13, 25. – https://doi.org/10.1021 /acssuschemeng.5c03006.

18. *Chen T.T., Liu W.D., Qiu R.H.* Mechanical properties and water absorption of hemp fibres-reinforced unsaturated polyester composites: effect of fibre surface treatment with a heterofunctional monomer // BioResources. 2013, 8. P. 2780…2791. – https://doi.org/10.15376/biores.8.2.2780-2791.

19. *Moawia R.M., Nasef M.M., Mohamed N.H. et al.* Modification of flax fibres by radiation induced emulsion graft copolymerization of glycidyl methacrylate // Radiat. Phys. Chem. 2016, 122. P. 35…42. – https://doi.org/10.1016/ j.radphyschem.2016.01.008.

20. *Ni X., Dong A., Fan X. et al.* Jute/polypropylene composites: Effect of enzymatic modification on thermo-mechanical and dynamic mechanical properties // Fibres Polym. 2015, 16. P. 2276…2283. – https://doi.org/10.1007/s12221-015-5475-7.

21. *Singha A.S., Rana R.K.* Graft copolymerization of methyl methacrylate onto agave americana fibres and evaluation of their physicochemical properties // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2010, 15, 1. P. 27…42. – https://doi.org/10.1080/10236660903299283.

22. *Qiu R., Ren X., Li K.* Effect of fibre modification with a novel compatibilizer on the mechanical properties and water absorption of hemp-fibre-reinforced unsaturated polyester composites // Polym. Eng. Sci. 2012, 52. P. 1342…1347. – https://doi.org /10.1002/pen 1082.

23. *Aleeva S., Koksharov S.* Dependence between the structure and the enzymatic destruction of pectin from flax material: specificity of their manifestations in biological methods allotiation of fibrous raw materials // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2014, 4. P. 101…108. – https://doi.org/10.14258/jcprm.201404290.

24. *Aleeva S.V., Shipova S.E., Zyablov V.A. et al.* Biomodification of flax raw materials for composite applications: efficiency of bast fiber bundle separation // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2026, 1. P. 302…312. – https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117024.

25. *Cosgrove D.J., Jarvis M.C.* Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls // Front. Plant Sci. 2012, 3, 204. – https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00204.

26. *Aleeva S.V., Shipova S., Koksharov S.A.* Regulations of flax fiber biochemical modification for reinforced polymer composites // Fizika voloknistykh materialov: struktura, svoystva, naukoyemkiye tekhnologii i materialy (SMARTEX-2025). 2025. P. 160…166.

27. *Seghini M.C., Tirillò J., Bracciale M.P. et al.* Surface modification of flax yarns by enzymatic treatment and their interfacial adhesion with thermoset matrices // Appl. Sci. 2020, 10, 8, 2910. – https://doi.org/10.3390/app10082910.

28. *George M., Mussone P., Bressler D.* Surface and thermal characterization of natural fibres treated with enzymes // Ind. Crop. Prod. 2014, 53, 2. P. 365…373. – https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.12.037.

29. *Rukhlyadeva A.P., Polygalina G.V.* Metody opredeleniya aktivnosti gidroliticheskikh fermentov (Determination of the activity of hydrolytic enzymes: Methods). Moscow: Legkaya Pishchevaya Promyshlennost. 1981, 288 p. – https://search.rsl.ru/ru/ record/01001054065?ysclid=mfqo0dq380318775907.

30. *Aleeva S.V., Radchenko O.V., Koksharov S.A. et al.* The use of enzymatic softening in the production of linen dresses and blouses // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Teknologiya Tekstil'noi Promyshlennosti. 2023, 407, 5. P. 155…163. – https://doi.org/10.47367/0021-3497_2023_5_155.

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

32. *Baracat A., Winter H., Rondeau-Mouro C. et al.* Studies of xylan interactions and cross-linking to synthetic lignins formed by bulk and end-wise polymerization: a model study of lignin carbohydrate complex formation // Planta. 2007, 226. P. 267…281. – https://doi.org/10.1007/s00425-007-0479-1.

33 *Wojtasik W., Kulma A., Dymińska L. et al.* Fibres from flax overproducing β-1,3-glucanase show increased accumulation of pectin and phenolics and thus higher antioxidant capacity // BMC Biotechnology. 2013. 13. 1. 10. – https://doi.org/10.1186/1472-6750-13-10.

Рекомендована кафедрой материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии ИВГПУ. Поступила 31.10.25.