

- радиочастотного диапазона; описание НИОКР по выбору сырья и комплектующих, а также технологий производства экранирующих комплектов. Этап II», 2017. – 375 с.
2. Технический регламент Таможенного союза 019/2011 «О безопасности средств индивидуальной защиты».
 3. ГОСТ 12.4.305-2016 «Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Комплект экранирующий для защиты персонала от электромагнитных полей радиочастотного диапазона. Общие технические требования».

УДК 677.11.08

ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ МОДИФИКАЦИИ ЛЬНОВОЛОКНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕГО СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

RATIONALE OF THE TECHNOLOGICAL CONDITIONS OF FLAX FIBER MODIFICATION TO IMPROVE ITS SORPTION PROPERTIES

С.В. Алеева, О.В. Лепилова
S.V. Aleeva, O.V. Lepilova

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

В статье обсуждаются результаты оценки влияния состава полиферментной композиции для биомодификации льноволокна на эффективность развития удельной поверхности материала и повышения реакционной способности полиуглеводов и лигниновой компоненты в отношении органических соединений. Дифференцирован вклад каждого из полимерных компонентов в развитие внутренней поверхности волокнистых объектов для исследуемых вариантов биомодификации.

Ключевые слова: льноволокно, полимерный состав, биомодификация, удельная поверхность, сорбция паров фенола, водопоглощение.

The results for the evaluation of the influence of the multienzyme preparation composition for biomodification of the flax fiber on the effectiveness of the specific surface increase in the material and enhance activity of the polysaccharides and lignin to reactions with organic compounds having been discussed in the article. The role of the each polymer component for the increase of the inner surface of fiber objects after different options of the biomodification having been differentiated.

Keywords: flax fiber, polymeric content, biomodification, specific surface, phenol vapour adsorption, water absorption.

Для решения научно-технологических задач, направленных на регулирования сорбционных свойств отходов переработки льноволокнистых материалов (угаров), применены оригинальные решения, обеспечивающие пространственно локализованную деструкцию полимеров в структуре перерабатываемых лигноцеллюлозных материалов. С этой целью адаптированы технологические подходы к осуществлению биохимической модификации льноволокна, в основу которых положены принципы научно-обоснованного подбора состава полиферментных композиций для реализации не только механизмов субстратной специфичности ферментов (селективности), но и приемов регулируемого проявления их активности в определенных структурных зонах биополимерной системы, а также оригинальных эффектов использования продуктов, генерируемых в ходе биокатализируемых процессов, в качестве вторичных реагентов для протекания redox-превращений в макромолекулах лигнина [1-4].

Метод модификации льноволокна предполагает реализацию двустадийной обработки:

1 стадия (*Cat*) – ферментативный катализ; процесс осуществляют в растворе ферментных препаратов при температуре $40 \pm 1^\circ\text{C}$, рН 6,5 и модуле ванны 1:5 в течение 1-3 ч.

2 стадия (*Red*) – активация редокс-превращений лигнина; субстрат подщелачивают до pH 11, нагревают до $95 \pm 1^\circ\text{C}$ и выдерживают в течение 20 мин.

В исследованиях использовано разновидности чесаного льноволокна отечественного производства: бийское, костромское, вологодское, калужское.

Ранее в работах [5,6] обоснован эффект положительного влияния пектиновых веществ и гемицеллюлозных соединений на проявление сорбционных свойств льноволокнистых материалов. Установлено, что направленность действия ферментного препарата ориентирована, прежде всего, на модификацию основного полимера – целлюлозы. Используемые композиции экспериментальных целлюлолитических препаратов производства ЗАО «Энзим» (г. Ладыжин, Винницкой обл., Украина) отличаются способностью к адсорбционному связыванию с расщепляемым субстратом:

- ЦП 1 – композиция слабо адсорбирующихся (СА) ферментов с низким значением коэффициента равновесного распределения энзимов между раствором и поверхностью субстрата (коэффициент адсорбции Генри $K_p=0,32$ л/г);

- ЦП 2 – содержит в своем составе прочно адсорбирующие (ПА) целлюлазы ($K_p=3,8$ л/г).

Характеристика биопрепаратов и условия их применения приведены в табл. 1.

Таблица 1

Профиль активности ферментных препаратов

Препарат	Характеристика препарата	Активность ферментов в рабочем растворе, ед/мл		Условия применения
ЦП 1	комплекс целлюлолитических СА-ферментов	эндоглюканаза	100	T=35...60°C pH 5,5...7,5
		экзоглюкозидаза	80	
		целлобиаза	35	
ЦП 2	комплекс целлюлолитических ПА-ферментов	эндоглюканаза	450	T=37...45°C pH=6,0...7,5
		экзоглюкозидаза	270	
		целлобиаза	150	

Композиция ПА-целлюлаз дополнительно усиливалась введением протеолитических ферментов – модификация ЦП 2п, уровень активности протеаз в рабочем растворе 30 ед./мл.

В серии экспериментов с проведением стадии *Red* использовали базовую композицию ферментов ЦП 2п с добавками одного гомогенных (очищенных) ферментов экзогенного (осахаривающего) действия, варьируя уровень активности экзоглюкозидазы (ГЛ_{ЭКЗО}) в интервале до 1200 ед./мл, экзогалактозидазы (ГАЛ_{ЭКЗО}) 200...600 ед./мл или экзоксилотидазы (КС_{ЭКЗО}) 300...800 ед./мл, либо применяя их комбинированные сочетания.

Состояние полимеров связующих веществ в межволоконных пространствах комплексного волокна характеризовали с учетом общего содержания гемицеллюлозных соединений (ГЦ) и пектина (П), а также доли полимеров, переходящих после ферментативного воздействия в структурно высвобожденное состояние (соответственно ГЦ_{СВ} и П_{СВ}), что обеспечивает их извлечение из субстрата раствором щавелевой кислоты. Изменение состояния целлюлозных фибрилл оценивали с учетом данных удельной вязкости медно-аммиачного раствора целлюлозы (η), характеризующей снижение степени ее полимеризации. Степень деструкции структурных образований лигнина, в результате иницируемых редокс-превращений, характеризовали способностью полимера к реакции сульфитирования и повышением содержания фракции, растворимой в 72%-ном растворе H₂SO₄ (Л_Р). Значение Л_Р определяли из разности величин общего содержания полимера (Л) и содержания лигнина Класона (Л_К).

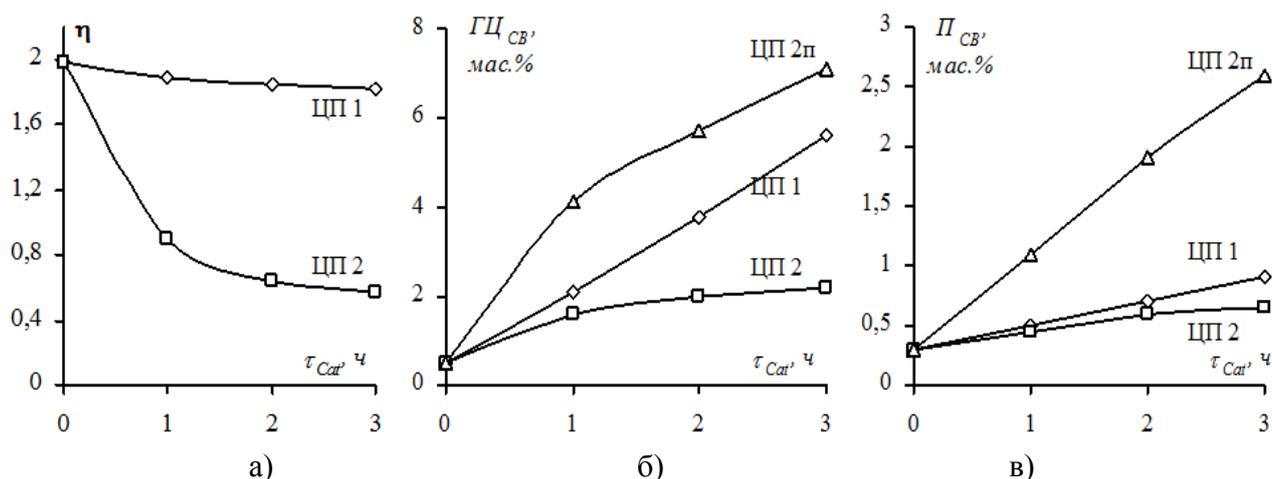


Рис. 1. Изменение структурных характеристик вологодского чесаного льноволокна при модификации препаратами ЦП 1, ЦП 2 и ЦП 2п

На примере обработки вологодского чесаного льноволокна сопоставлено действие ферментных препаратов на биополимерную систему волокнистого материала. Результаты, представленные на рис. 1, позволяют сделать следующие заключения:

- тополитическое (поверхностное) действие препарата ЦП 1, сопровождающееся постоянной сменой дислокации СА-ферментов после каждого каталитического акта, обуславливает незначительные изменения состояния целлюлозы (см. рис. 1а); преимущественное проявление активности целлюлаз в межволоконных зонах материала по отношению к макромолекулам гемицеллюлоз обеспечивает прирост показателя $ГЦ_{\text{СВ}}$ (см. рис. 1б), что благоприятно для развития поровой структуры материала;

- ПА-ферменты препарата ЦП 2 в значительно меньшей степени обеспечивают структурное высвобождение гемицеллюлоз (см. рис. 1б) и пектина (см. рис. 1в), преимущественно воздействуя на целлюлозу клеточной стенки льняных волокон (см. рис. 1а), что отражается в существенном снижении величины показателя η ; нарушение плотности упаковки макромолекул целлюлозы благоприятно для увеличения внутреннего свободного объема биомодифицируемого волокна;

- эффективным методом повышения подвижности полимеров в межволоконных зонах льняного волокна является каталитическое воздействие на протеиновый компонент углевод-белкового комплекса; расщепление полипептидных цепей под действием протеаз препарата ЦП 2п обеспечивает возрастание значений показателей $ГЦ_{\text{СВ}}$ и $П_{\text{СВ}}$ в 3,2...4,4 раза по сравнению с кривыми для препарата ЦП 2.

Сходный вид зависимостей получен для сопоставляемых вариантов биомодификации костромского льноволокна с повышенным содержанием лигнина. В табл. 2 представлены результаты изменения состояния полимерных компонентов и величины площади удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) для двух волокнистых образцов, сопоставление которых объективно отражает необходимость учета не только происходящих в ходе биомодификации изменений состояния полимерных компонентов, но и их исходного содержания в волокнистом материале.

Таблица.2

Результаты изменений состояния вологодского и костромского льноволокна при варьировании условий проведения биомодификации в режиме *Cat*

Льняное волокно	Ферментный препарат	τ_{Cat} , ч	Полимерный состав материалов, мас. %				$S_{уд}$, м/г
			Ц (η)	ГЦ/ГЦ _{СВ}	П/П _{СВ}	Л/Л _Р	
вологодское	-	0	73,5 (1,98)	11,6/0,5	2,7/0,3	3,5/0,8	16,9
	ЦП 1	1	73,5 (1,89)	11,6/2,1	2,7/0,5		20,5
		2	73,5 (1,85)	11,6/3,8	2,7/0,7		25,8
		3	73,5 (1,82)	11,6/5,8	2,7/0,9		27,9
		3	73,5 (1,82)	11,6/5,8	2,7/0,9		27,9
	ЦП 2	1	73,5 (0,90)	11,6/1,6	2,7/0,4		35,4
		2	73,5 (0,64)	11,6/2,0	2,7/0,6		41,3
		3	73,5 (0,57)	11,6/2,2	2,7/0,7		54,6
	ЦП 2п	1	73,5 (0,90)	11,6/4,1	2,7/1,1		40,1
		2	73,5 (0,64)	11,6/5,7	2,7/1,9		54,6
		3	73,5 (0,57)	11,6/7,1	2,7/2,6		64,4
	костромское	-	0	66,4 (1,81)	13,3/0,3		3,3/0,2
ЦП 1		1	66,4 (1,72)	13,3/2,4	3,3/0,6	17,6	
		2	66,4 (1,69)	13,3/4,4	3,3/0,9	23,9	
		3	66,4 (1,66)	13,3/6,7	3,3/1,2	25,3	
		3	66,4 (1,66)	13,3/6,7	3,3/1,2	25,3	
ЦП 2		1	66,4 (0,82)	13,3/1,9	3,3/0,5	34,1	
		2	66,4 (0,58)	13,3/2,3	3,3/0,7	49,2	
		3	66,4 (0,52)	13,3/2,5	3,3/0,8	52,9	
ЦП 2п		1	66,4 (0,82)	13,3/4,7	3,3/1,3	38,6	
		2	66,4 (0,58)	13,3/6,5	3,3/2,3	55,8	
		3	66,4 (0,52)	13,3/8,1	3,3/3,1	62,1	

Анализ полученных результатов свидетельствует о наличии следующих тенденций:

- возрастание показателя $S_{уд}$ по мере увеличения массовой доли целлюлозы и снижения вязкости ее медно-аммиачного раствора, а также повышения как общего содержания гемицеллюлоз, так и структурно высвобождаемой их части;
- пектины - клеящая основа межклетных образований и инкрустов - сдерживают формирование внутреннего объема; биокатализируемое расщепление их полимерного окружения и уменьшение их структурной связанности способствует повышению показателя $S_{уд}$.

Вариант аналитической модели, позволяющей формализовать взаимосвязи полимерного состава с изменениями удельной поверхности модифицированных материалов, имеет вид:

$$S_{уд} = 0,458 + 0,362 \frac{Ц}{\eta} + 0,083ГЦ + 1,235ГЦ_{СВ} - 0,018П + 0,992П_{СВ}, R = 0,693 \quad (1)$$

Уравнение (1) не обладает высокой степенью аппроксимации экспериментальных данных, и высокое значение свободного члена уравнения отражает наличие неучтенных входных параметров системы. Вместе с тем данная зависимость может быть применена для описания состояния низколигнифицированного лубоволокнистого сырья.

Подбор состава биопрепарата и условий проведения биообработки высоколигнифицированного волокнистого материала должен обеспечить регулируемую биодеструкцию полиуглеводов волокнистого материала и использование генерируемых низкомолекулярных продуктов в качестве вторичных реагентов для протекания редокс-превращения лигнина, которые осуществляются при достижении необходимого уровня восстановительного потенциала системы: $|\text{ОВП}| \geq 1000$ мВ. С этой целью на стадии *Cat* необходима определенная степень генерации низкомолекулярных сахаров, которые на последующей стадии *Red* в результате термоинициируемого ретроальдольного распада образуют смеси соединений с высокими редуцирующими свойствами.

Данные рис. 2 отражают эффективность генерации низкомолекулярных восстанавливающих сахаров при использовании нескольких вариантов усиления полиферментного препарата ЦП 2п экзогенными (осахаривающими) ферментами.

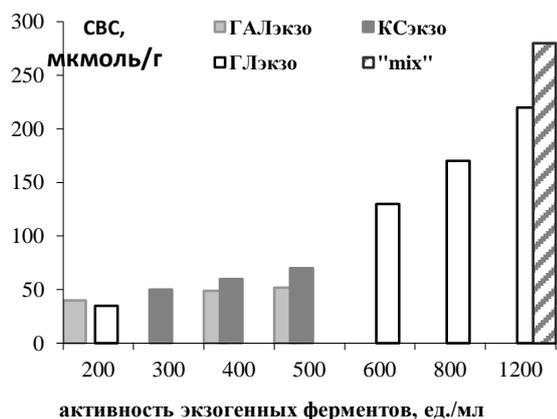


Рис. 2. Эффективность накопления восстанавливающих сахаров при обработке костромского льноволокна композициями базового биопрепарата ЦП 2п с добавками гомогенных экзогенных ферментов и их смеси «mix»:
 ЦП 2п + ГЛ_{экзо}(1200 ед./мл) +
 + ГАЛ_{экзо}(400 ед./мл) + КС_{экзо}(500 ед./мл).

В случае комбинированного введения осаживающих ферментов получены результаты, отражающие аддитивное увеличение содержания низкомолекулярных продуктов в соответствии с эффектом ферментативной деструкции отдельными видами экзодеполимераз.

Вместе с тем, как показано в табл. 3, необходимый уровень ОВП на последующей стадии *Red* достигается только при величине C_{BC} , превышающей 230 мкмоль на 1 г субстрата, т.е. для вариантов полиферментных систем с максимальным значением активности ГЛ_{экзо} и дополнительным ее усилением гемицеллюлазами экзогенного действия.

Достижимый уровень активности экзоферментов обеспечивает генерацию требуемого количества низкомолекулярных продуктов без существенного изменения степени полимеризации гемицеллюлоз. Сравнение результатов для стадии *Cat* с соответствующими значениями для 2-х часовой обработки препаратом ЦП 2п (табл. 2) позволяет выявить тенденцию к снижению величины ГЦ_{СВ} и согласующееся с этим небольшое (до 1 %) уменьшение значения $S_{уд}$.

Проведение *Red*-обработки обеспечивает возрастание показателя $S_{уд}$ в 1,1...1,27 раза, что является откликом на совокупные изменения состояния всех компонентов полимерного комплекса связующих веществ в структуре льноволокна, включая деполимеризацию лигнина, сопровождающую восстановление карбонильных группировок. Совместный анализ экспериментальных данных в табл. 3 и 2 позволил уточнить зависимость «состав – свойство» для описания изменений площади внутренней удельной поверхности с учетом влияния лигнина:

$$S_{уд} = 0,009 + 0,395 \frac{Ц}{\eta} + 0,097ГЦ + 1,229ГЦ_{СВ} - 0,020П + 0,893П_{СВ} - 0,272Л + 1,885Л_p, R = 0,992 \quad (2)$$

Таблица. 3

Результаты *Cat-Red*-обработки льняных волокнистых материалов

Льняное волокно	Ферментный препарат	Стадии	Полимерный состав биомассы, мас. %				C_{BC} , мкмоль/г	-ОВП , мВ	$S_{уд}$, м ² /г
			Ц (η)	ГЦ/ГЦ _{СВ}	П/П _{СВ}	Л/Л _р			
вологодское	ЦП 2пэ*	<i>Cat</i>	73,5 (0,64)	11,6/5,5	2,7/1,9	3,5/0,8	230	1040	53,6
		<i>Red</i>	73,5 (0,64)	11,6/7,1	2,7/2,3	3,5/2,5			59,7
	ЦП2пэ**	<i>Cat</i>	73,5 (0,64)	11,6/5,0	2,7/1,9	3,5/0,8	280	1250	53,1
		<i>Red</i>	73,5 (0,64)	11,6/8,1	2,7/2,6	3,5/2,8			63,2

костромское	ЦП 2пэ*	<i>Cat</i>	66,4 (0,58)	13,3/6,0	3,3/2, 2	7,3/0,6	230	1040	54,7
		<i>Red</i>	66,4 (0,58)	13,3/8,1	3,3/2, 9	7,3/5,1			66,7
	ЦП 2пэ**	<i>Cat</i>	66,4 (0,58)	13,3/5,7	3,3/2, 3	7,3/0,6	280	1250	54,2
		<i>Red</i>	66,4 (0,58)	13,3/9,3	3,3/3, 2	7,3/5,8			70,2

Примечания: ЦП 2пэ* - базовый препарат ЦП 2п + ГЛ_{экзо} (1200 ед./мл);
ЦП 2пэ** - базовый препарат ЦП 2п + «mix».

В отличие от уравнения (1) данный вид зависимости характеризуется пренебрежимо малым значением свободного члена, что свидетельствует о практически полном учете факторов, определяющих величину $S_{уд}$. Отрицательное значение множителя при показателе L в уравнении (2) отражает негативную роль лигнина в формировании поровой структуры волокна, но его влияние можно нивелировать за счет перевода $1/7$ полимера в трансформированное состояние. Фактически, как показано в табл. 3, *Red*-обработка позволяет повысить долю формы L_P до 71...79%.

Анализ уравнения (2) позволяет дифференцировать весомость изменения состояния каждого из полимерных компонентов в развитие внутренней поверхности волокнистых объектов для исследуемых вариантов биомодификации. Данные рис. 3 отражают проявление специфического влияния исходного состояния биополимерной системы льняного волокна при одинаковых условиях биохимической модификации. Факторы вскрытия внутренней структуры целлюлозных фибрилл клеточной стенки элементарных волокон и высвобождения нецеллюлозных полисахаридов межволоконного углевод-белкового комплекса проявляют наибольшую весомость в случае низколигнифицированного сырья (вологодский лен). С увеличением массовой доли лигнина (костромской лен) возрастает и значимость его трансформации: вклад показателя L_P в общую величину $S_{уд}$ достигает 45%.

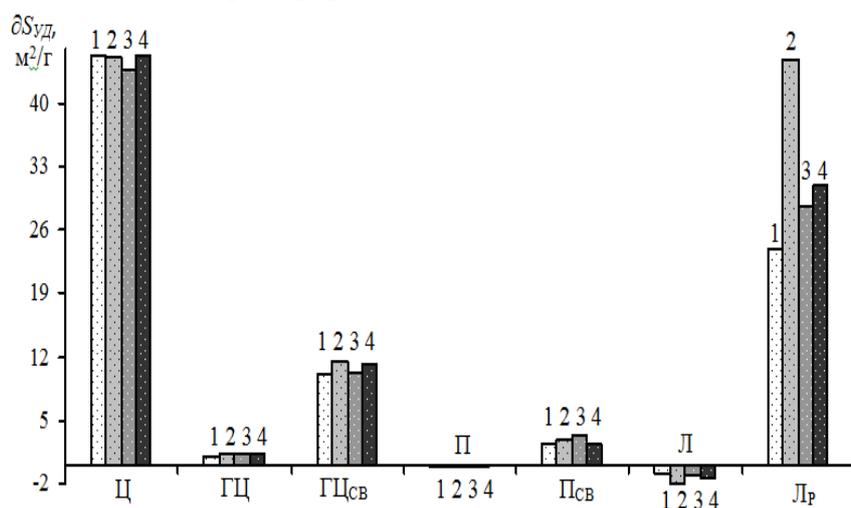


Рис. 3. Сопоставление вклада полимеров в совокупный результат развития площади удельной поверхности льняных материалов после проведения стадий *Cat*- и *Red*-обработки:

- 1- вологодский лен;
- 2 – костромской лен;
- 3 – бийский лен;
- 4 – калужский лен

Специфическая роль модификации лигнина в суммарной эффективности вскрытия внутренней структуры льноволокна в воздушно-сухом состоянии исследована по результатам анализа величины равновесной сорбции паров фенола A_{ϕ} . Результаты, полученные при постадийном контроле образцов, модифицированных препаратом ЦП 2пэ** ($\tau_{Red} = 2$ ч), приведены в табл. 4. Экспериментальные данные наглядно демонстрируют возможность 4-кратного увеличения сорбционной емкости субстрата по отношению к ароматическим летучим соединениям.

Характеристика сорбционной емкости биомодифицированных
льняных материалов в отношении паров фенола

Льняное волокно (стадия биомодификации)		$S_{уд}$, м ² /г	Л _p , мас.%	Сорбция паров фенола, A_{ϕ} , мг/г
вологодское	–	16,9	0,8	13,7
	<i>Cat</i>	54,8	0,8	39,0
	<i>Red</i>	63,2	2,8	51,0
костромское	–	14,7	0,6	11,8
	<i>Cat</i>	58,3	0,6	42,6
	<i>Red</i>	70,2	5,8	58,6
бийское	–	15,6	0,7	12,6
	<i>Cat</i>	53,1	0,7	35,6
	<i>Red</i>	61,2	2,9	49,5
калужское	–	15,8	0,6	12,7
	<i>Cat</i>	59,5	0,6	37,5
	<i>Red</i>	67,3	3,3	54,5

Аналитическая модель взаимосвязи характеристик состояния биомодифицированных льняных материалов и проявляемой ими способности к связыванию паров фенола имеет вид:

$$A_{\phi} = 0,018 + 0,739 \cdot L_p + 0,774 \cdot S_{уд}, R = 0,992 \quad (3)$$

Не смотря на сопоставимость множителей при величинах входных переменных в уравнении (3), необходимо отметить, что соотношение значений вводимых параметров предопределяет преимущественность вклада развития пористой системы материала. Тем не менее, весомость хемосорбционных механизмов взаимодействия фенола с частично деструктурированным лигнином в биомодифицированных льноволокнистых материалах возрастает в 4...10 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кокшаров С.А., Алеева С.В. Биохимическая модификация полисахаридов в процессах текстильного производства // Научные основы химической технологии углеводов / Под ред. А. Г. Захаров. – М.: Изд. ЛКИ. 2008. С. 401-523.
2. Aleeva S.V., Koksharov S.A. [Chemistry and technology of biocatalyzed nanoengineering of linen textile materials](#) // [Russian Journal of General Chemistry](#). 2012. Vol. 82. N 13. P. 2279-2293.
3. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the process of its preparation for spinning // *AUTEX Research Journal*. 2015. Vol. 15. N 3. P. 215-225.
4. Lepilova O.V., Spigno G., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Study of the ability of reducing saccharides to chemically transform lignin // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. 2017. Vol. 19. No 1. P. 31-40.
5. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Технологические подходы к биомодификации структуры льняного волокна для получения сорбционных материалов // *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. 2017. №1 (367). С. 319-324.
6. Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю., Кокшаров С.А. Специфика изменения сорбционной способности льноволокна при регулируемой биокатализируемой деструкции нейтральных полиуглеводов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 80-85.