

УДК 677.021.15/.18+678.046.5

БИОМОДИФИКАЦИЯ ЛЬНОВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ: ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДРОБЛЕНИЯ ЛЬНЯНЫХ КОМПЛЕКСОВ

© С.В. Алеева^{1*}, С.Е. Шипова¹, В.А. Зяблов¹, Е.С. Куклина¹, С.А. Кокшаров^{1,2}

¹ Ивановский государственный политехнический университет,
пр. Шереметевский, 21, Иваново, Россия, 153000,
svetlana19750710@gmail.com

² Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1,
Иваново, Россия, 153045

Первоочередной задачей подготовки льняных волокнистых материалов для индустрии композитов является повышение равномерности дробления лубяных пучков для нивелирования природной анизотропии геометрических и структурных параметров элементарных волокон, а также для упрочнения межфазных взаимодействий с полимерным связующим. Объектом исследования является декортицированное волокно селекционного сорта льна долгунца Алексим. Цель работы состоит в обосновании подходов к определению состава полиферментной композиции и условий биообработки для эффективного расщепления инкрустирующих остатков лубяной паренхимы. Исследования проведены с применением методов сканирующей электронной микроскопии, видимой и ИК-спектроскопии, динамического рассеяния света, физико-химических методов анализа активности ферментов, а также стандартных методов текстильного материаловедения для оценки линейной плотности и гибкости чесаного льняного волокна. Подбор ферментов проведен по результатам определения необходимой субстратной специфичности, а также с учетом размера их глобулы. По результатам экспериментальных исследований выявлены корреляционные зависимости для описания влияния активности ферментов и длительности обработки на изменение тонины и гибкости льняных комплексов в биомодифицированных образцах льняного волокна. Максимальное уменьшение линейной плотности волокна достигает 8.7 раза при повышении гибкости в 3.3 раза и снижении коэффициента вариации по гибкости в 7.1 раза.

Ключевые слова: декортицированное льняное волокно, полимерный состав, ферментативный гидролиз, чесаное волокно, линейная плотность, гибкость.

Для цитирования: Алеева С.В., Шипова С.Е., Зяблов В.А., Куклина Е.С., Кокшаров С.А. Биомодификация льноволокнистого сырья для полимерных композитных материалов: эффективность дробления льняных комплексов // Химия растительного сырья. 2026. №1. Online First. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117024>.

Введение

Возрастающий интерес к частичной или полной замене стеклянного и углеродного волокна при производстве композиционных материалов натуральными, и в частности, льняными волокнами обусловлен совокупностью экономических и экологических преимуществ, а главное – благоприятным соотношением их прочности и массы, что позволяет получать облегченные изделия, востребованные в строительстве, в авто-, авиа- и судостроении для снижения общей массы конструкций и повышения эффективности использования топлива [1, 2]. Согласно оценкам американской компании маркетинговых исследований Global Market Insights Inc. [3], объем мирового рынка композитов с натуральным волокном составил в 2022 г. 320 млн долл. США и должен увеличиться до 667.2 млн долл. в 2032 г. при среднегодовом приросте на 7.6%.

Весомое практическое значение имеют методы утилизации сельскохозяйственных и промышленных растительных отходов при получении биокомпозитов [4–6]. Вместе с тем создание композиционных материалов с повышенными прочностными характеристиками возможно только при использовании высококачественного лубоволокнистого сырья, прошедшего специальную подготовку, технологические задачи которой отличаются от целей облагораживания волокна для бытовой текстильной продукции. Прежде всего,

* Автор, с которым следует вести переписку.

предобработка должна обеспечить качественное межфазное взаимодействие с полимерным связующим, что требует первоочередного освобождения поверхности волокна от биополимерных спутников целлюлозы [1, 7]. Традиционные методы удаления примесей базируются на применении щелочной обработки [8]. Однако воздействие щелочи сопровождается побочной деструкцией целлюлозы [9], усиливая последствия механических повреждений, которые появляются на стадиях выделения и переработки волокнистого сырья [10]. Существенным недостатком этих методов также является неконтролируемое протекание элементаризации – отделения единичных волокон, площадь сечения которых в одном пучке может различаться в три раза и более [11]. Элементаризация усугубляет проявление природной анизотропии геометрических и структурных параметров натуральных волокон, увеличивая разброс физико-механических свойств и нестабильность динамического поведения композитных материалов [2, 12].

Экспериментально подтверждено, что нивелирования различий в свойствах элементарных волокон можно добиться за счет структурной кооперации армирующего наполнителя при создании длинномерных преформ, таких как ровинги, холсты или полотна [13]. Такой вид льноволокнистых материалов востребован при создании гибридных армирующих наполнителей с чередующейся укладкой слоев натурального и синтетического волокна [14]. Добавки льняного волокна при получении углепластиков обеспечивают, в частности, снижение межфазных пустот, не заполненных полимерным связующим, и существенно уменьшают ограничения на кривизну заготовок при получении деталей сложных форм [15]. При этом повышенное внимание уделяется гибкости, тонине и равномерности дробления лубяных пучков, что оказывает непосредственное влияние на качество заполнения волокнистых слоев связующим [16].

Значительные усилия направлены на освоение экологических и экономичных методов биомодификации натуральных волокон. Преимущество этих технологий состоит в том, что они обеспечивают более мягкие условия протекания реакций, более высокий уровень контроля над ходом процессов и достигаемой степенью модификации волокна [17]. Однако, как следует из критического обзора [18], в большинстве работ используются коммерческие биопрепараты, которые изначально были ориентированы на другие сферы применения: сельское хозяйство, целлюлозно-бумажная, пищевая промышленность. При этом детальный анализ свойств ферментных препаратов и характера их воздействия на волокнистый материал, как правило, не проводится, а единственным аргументом в обосновании субстратного действия биокатализаторов является наличие позитивного опыта их использования в смежных областях и процессах. В то же время передовые методы получения лубяных волокон для композитов предусматривают проведение начальной стадии биомодификации еще в поле, при уборке урожая для корректировки протекания микробиологических процессов в условиях лугового расстила льняного сырья. Орошение стеблей специализированными видами ферментов и быстрая генерация «нужных» питательных веществ используется как регулятор развития спонтанной микрофлоры и программирования продуцирующей системы неспецифических сапрофитов на выработку энзимов для ассимиляции соответствующих биополимеров [19]. Это позволяет облегчить выделение лубяных пучков и уменьшить механическое повреждение волокна. Вместе с тем мнения о предпочтительном составе ферментных препаратов и достигаемых технологических эффектах различаются. Хорошее согласие наблюдается лишь в вопросе о необходимости удаления пектиновых веществ, основная масса которых (75–80% от общего содержания в стебле) находится в эпидермисе и лубяной паренхиме. При этом отмечается полезность усиления действия пектиназ ферментами другой субстратной специфичности, например, ксиланазой, лакказой или целлюлазой [17]. Имеются и альтернативные сведения о неприемлемом для наших объектов повышении гидрофильности бытовой текстильной продукции, модифицированной ксиланазами [20], о неизбежной потере прочности волокна при воздействии целлюлаз [21], а также о нецелесообразности делигнификации волокна и возможности получения полезных эффектов от присутствия лигнина в структуре армированных композитов [22].

В этой связи актуальны проведенные нами исследования полимерного состава растительных тканей в окружении лубяных пучков и закономерностей их расщепления препаратами гидролитических ферментов во взаимосвязи с изменением технологических свойств биомодифицированного льняного волокна с целью обоснования подходов к выбору условий биообработки лубоволокнистого сырья для индустрии композитов.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований были использованы образцы механически выделенного луба из стеблей льна-долгунца (лат. *Linum usitatissimum*) селекционного сорта Алексим, выращенного на опытных полях

Института льна ФГБНУ ФНЦ ЛК (Торжок, Тверская обл.). Декортикация проведена без применения биологических методов получения льнотресты для сохранения нативного состояния биополимеров в паренхимных тканях, окружающих лубяные пучки.

Для биомодификации волокна применены ферментные препараты: pectinase P4716 (Sigma-Aldrich, Германия), содержащий эндо-полигалактуроназу грибного продуцента *Asp. niger*, и Хемицелл НТ (ООО «Биомика» Республика Беларусь, Витебск), содержащий эндо-1,4-β-манназу *Bac. lentus*.

Анализ активности эндо-полигалактуроназы осуществляли общепринятым вискозиметрическим методом [23] с использованием пектовой кислоты (Sigma P3889) в качестве тестового субстрата. Активность β-манназы определяли по образованию сахаров при гидролизе 0.5% гидроколлоида камеди рожкового дерева (E410) [24]. Размер глобулы ферментов определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS с учетом рекомендаций [25] для анализа полифракционных систем.

Модификацию волокна растворами биопрепаратов проводили при величине pH 5.5; гидромодуля 1 : 10 и температуры 40–45 °С, варьируя значения активности ферментов и длительности обработки.

Полимерный состав волокнистого материала контролировали путем последовательной экстракции компонентов и фотометрического анализа их окрашенных комплексов с *o*-толуидином в соответствии с ранее описанной процедурой [26]. Пектин извлекали 1% раствором цитрата аммония, гемицеллюлозы – 2% HCl, целлюлозу – 72% H₂SO₄. Содержание лигнина определяли по массе нерастворенного остатка с учетом содержания в нем зольных веществ после сжигания и прокаливания при 600 °С.

Состояние волокна контролировали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quattro S.

Идентификацию гемицеллюлоз в лубяной паренхиме проводили методом ИК-спектроскопии. Образцы получали путем механического отделения частиц паренхимы с поверхности лубяных пучков и растворения гемицеллюлоз в 4% NaOH. После фильтрации раствор подкисляли 20% HCl до pH 5.5, концентрировали упариванием и осаждали гемицеллюлозы добавлением пятикратного объема этанола. Образцы для анализа подготовлены в виде спрессованных таблеток из смеси гемицеллюлоз и порошка KBr в соотношении 2 : 300. Спектры записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v фирмы Bruker.

Биомодифицированное волокно после промывки и сушки подвергали прочесыванию и выравниванию на экспериментальном аппарате АХВ-М (изготовитель ООО ИПФ «ТексИнж», Иваново), моделирующем условия обработки в льночесальных машинах.

Процедура проведения статистических измерений линейной плотности (масса единицы длины) и гибкости чесаного волокна описана в предыдущем сообщении [26]. Определение линейной плотности проводится по пяти пробам. Измерение гибкости проводится для тридцати прядок одного вида волокна с двумя повторами для каждого образца в соответствии с требованиями ГОСТ 53549-2009.

Математическую обработку экспериментальных данных осуществляли с применением аппарата многофакторных линейных регрессий на базе Statgraphics PLUS 2000 Professional.

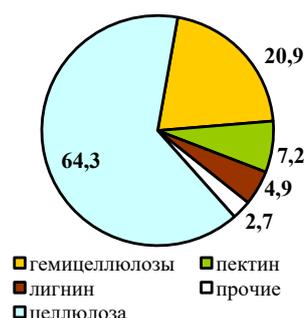
Обсуждение результатов

Выбор в качестве объекта исследования лубоволокнистого сырья селекционного сорта Алексим проведен с учетом результатов предыдущих работ [27] и выявленного низкого содержания лигнина в лубяной части стебля. Как показано на рисунке 1а, в механически выделенном (декортицированном) лубе массовая доля лигнина не превышает 4.9%. На данном этапе исследований это позволит минимизировать влияние межволоконных одревеснений на дробление модифицируемых образцов волокна и определить состав и предпочтительные условия воздействия базовой полиферментной композиции для разрушения нецеллюлозных полисахаридов. Это послужит основанием для дальнейшей проверки эффективности прорывных методов деполимеризации лигнина с применением продуктов биокатализируемой деструкции углеводов в качестве реагентов для термоиницируемых редокс-превращений в его макромолекулах [28, 29].

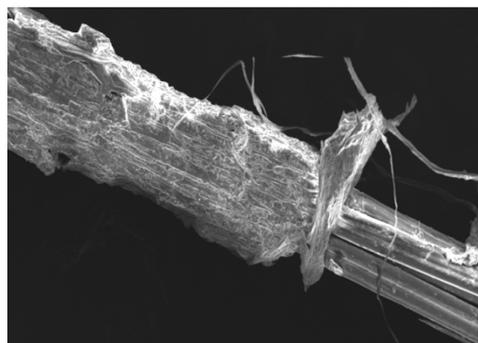
Повышенное содержание гемицеллюлоз и пектина обусловлено присутствием на поверхности лубяных пучков неотделившихся паренхимных тканей, которые формируют сплошной слой или крупные фрагментарные образования инкрустов (рис 1б). В случае неполного расщепления при подготовке волокна инкрусты будут скреплять большие группы волокон, что приведет к ухудшению равномерности дробления лубяных пучков на более тонкие комплексы. В соответствии с требованиями ГОСТ 53549-2009 в чесаном льняном волокне для бытовой текстильной продукции наличие небольшого количества инкрустов и

крупных плохо расщепленных комплексов разрешено, поскольку образующиеся вследствие этого утолщения в пряже могут всего лишь ухудшить внешний вид изделия. В волокнистом наполнителе для композитов их присутствие недопустимо, поскольку каждый участок с нерасщепленным инкрустом является местом потенциального скрытого дефекта в связи с плохой пропиткой полимерным связующим.

Выбор препарата pectinase P4716 осуществлен с учетом ранее проведенной оценки строения полиуронидов в исследуемом льноволокнистом сырье [30], показавшей преимущественное содержание в основной цепи галактуронатных звеньев в незамещенной форме, что обуславливает возможность их расщепления при индивидуальном воздействии пектиназ без использования пектинэстеразы. Эффективность деструкции пектина оценена при варьировании активности эндо-полигалактуроназы ($A_{п}$) в диапазоне 30–50 ед./мл и длительности обработки (t) 0,5–1 ч. На рисунке 2 продемонстрирована динамика изменения линейной плотности (T) и гибкости (F) формируемых образцов чесаного волокна.

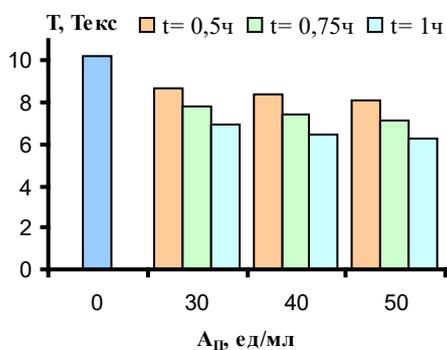


а

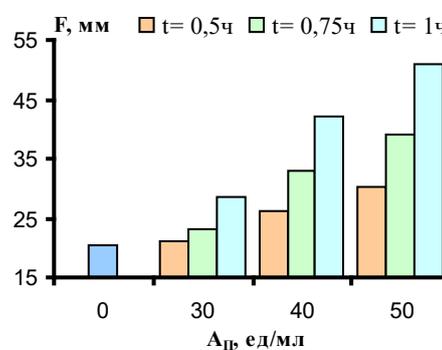


б

Рис. 1. Содержание полимерных компонентов (масс.%) в декортицированном льняном волокне (а) и СЭМ-изображение поверхности лубяного пучка (б)



а



б

Рис. 2. Влияние активности пектиназы ($A_{п}$) и длительности биообработки (t) на изменение линейной плотности (а) и гибкости (б) формируемого чесаного льноволокна

Снижение показателя T отражает уменьшение толщины льняных комплексов. Диаграмма наглядно демонстрирует, что при длительности обработки 45 мин и более наращивание концентрации (активности) фермента в растворе уже не дает значимого утонения чесаного волокна. Однако если линейная плотность элементарного волокна не превышает 0,33 Текс [31], вполне правомерно связать повышенные значения массы льняных комплексов в чесаном волокне, во-первых, с неспособностью пектиназы ослабить взаимодействие инкрустов с клеточной стенкой, а во-вторых, с осложнением доступа пектиназы к своему субстрату со стороны других биополимеров, на что в аналогичной ситуации обращают внимание авторы [32].

При этом значения гибкости льняных комплексов (рис. 2б) прогрессирующе нарастают по мере увеличения технологических параметров биообработки. В данном испытании проявляется результат воздействия пектиназы на участках лубяного пучка, не покрытых инкрустами (рис. 1б), что способствует усилению общего прогиба испытываемых прядок. Вместе с тем уровень показателя F невысокий. Согласно

ГОСТ Р 3549-2009, чесаный лен с гибкостью до 45 мм должен оцениваться не выше, чем номер 16. Однако высокая остаточная засоренность инкрустами (более 5.5%) и высокий уровень коэффициента вариации по показателю гибкости CV_F (28.6%) понижают качество чесаного волокна до наиболее низких номеров 8–10.

Для обоснования выбора субстратной специфичности биокатализаторов, способных разрушить нейтральные полисахариды инкрустов, проведена идентификация их строения методом инфракрасной Фурье-спектроскопии, обеспечивающим надежную характеристику биополимеров по ряду специфических колебательных полос функциональных групп и основного ядра полисахаридного матрикса [30]. На рисунке 3 представлена спектральная кривая с указанием положения основных характеристических полос. Интерпретация полос проведена с учетом литературных данных [33].

Область спектра около 900 см^{-1} характеризует конфигурацию у первого углеродного атома пиранозного кольца. Наличие полосы $880\text{--}890\text{ см}^{-1}$ приписывается β -пиранозной конфигурации в звеньях глюкозы и маннозы. Отсутствие поглощения при 897 см^{-1} означает, что в составе полимера нет звеньев ксилозы. Пик при 813.7 см^{-1} наблюдали в спектре галактоманнана [34]. Полоса 801.7 см^{-1} свидетельствует о наличии остатков галактозы в α -пиранозной конфигурации. Это дает основания предполагать, что основным компонентом инкрустов в исследуемом сырье является галактоглокоманнан. На наличие его мономерных единиц указывает специфическое положение полос колебаний в CH_2 -группах пиранозного кольца при 2934 , 1370 и 1238 см^{-1} . Положение полос колебаний в группировке C-O-C при 1254 , 1068 и 1025 см^{-1} является признаком преобладания в полимере β -1,4-маннозидных связей. Таким образом, без больших трудовых затрат можно определить второй компонент полиферментной системы для модификации льняного волокна.

В число критериев при подборе ферментных препаратов включены не только субстратная специфичность и уровень каталитической активности, но и размеры их макромолекул в водном растворе. Для эффективного расщепления примесей в зоне крупных поверхностных и межклеточных отложений важно предупредить конвективный или диффузионный перенос и непродуктивное связывание биокатализаторов в поровой структуре волокон льна. При набухании волокна в водных растворах поперечные размеры мезопоровых пространств увеличиваются до $30\text{--}35\text{ нм}$, а макропоры в первичной клеточной стенке имеют размер более 50 нм [35]. Толщина срединных пластинок, скрепляющих элементарные волокна в пучке, не превышает $20\text{--}25\text{ нм}$ [36]. Исходя из указанных данных, целесообразно использовать пектиназы с размером глобулы не менее 35 нм , а минимальные размеры маннаназы должны быть не менее 50 нм . На рисунке 4 показаны результаты экспериментальной оценки размерных параметров биопрепаратов, послужившие основанием для их отбора.

Мономодальная зависимость фракционного распределения частиц в препарате pectinase P4716 имеет почти симметричную форму, что отражает однокомпонентный состав препарата. Пик основной фракции (мода) приходится на $39,4\text{ нм}$. Доля основной фракции равна $19,5\%$ общего объема дисперсной фазы. Совокупный объем фракций с размерами более 35 нм составляет около 73% , что подтверждает рациональное сочетание подвижности молекул фермента с локализацией их действия в зоне наружных примесей.

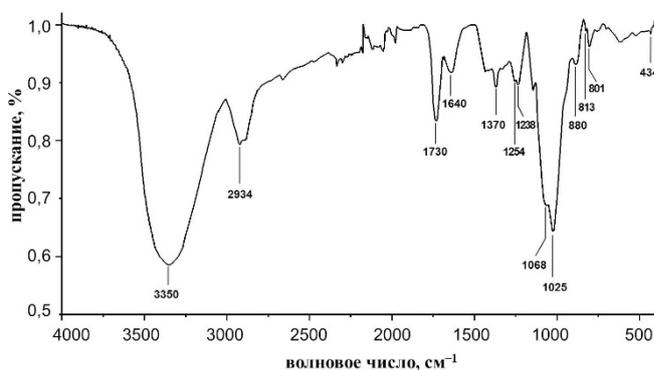


Рис. 3. ИК-спектр гемицеллюлозной составляющей, выделенной из инкрустов льноволокнистого сырья

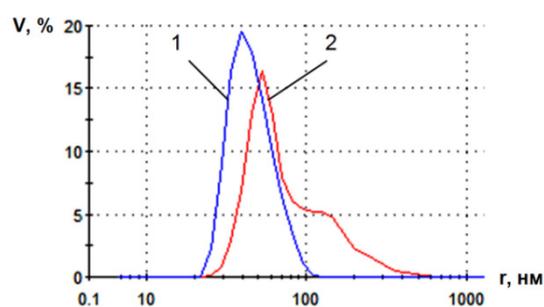


Рис. 4. Распределение по размеру частиц (r) относительного объема дисперсной фазы (V) в гидрозоле ферментных препаратов pectinase P4716 (1) и Хемицелл НТ (2)

Спектр препарата Хемицелл НТ (кривая 2) имеет полимодальный характер. Основная мода соответствует размеру частиц 52.8 нм. Пики укрупненных фракций приходятся на 114 нм и 229 нм. Двукратное возрастание размерного параметра позволяет предполагать о склонности молекул маннаназы к ассоциации. Как правило, ассоциация субъединиц сопровождается повышением их активности благодаря поочередному участию активных центров в протекании каталитических актов и ускорению повторных образований фермент-субстратного комплекса в момент работы соседнего активного центра. Более 75% общего объема белковых молекул превышают установленное размерное ограничение, что позволяет ожидать эффективного проявления их активности в отношении гемицеллюлозных компонентов инкрустирующих примесей.

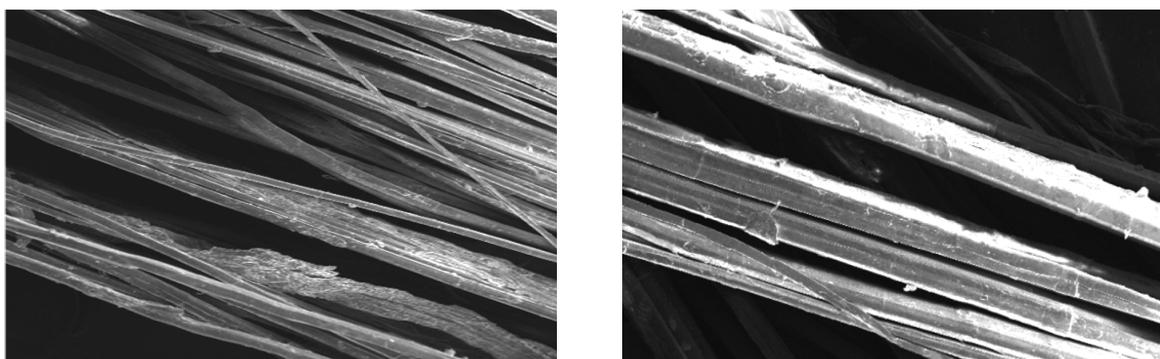
Результаты оценки эффективности комплексного действия биопрепаратов представлены в таблице.

Сопоставление данных, представленных на рисунке 2 и в таблице, свидетельствует о существенном нарастании изменений качественных показателей волокна при использовании бинарной ферментной системы. Создаются условия для достижения высокой степени раздробленности лубяных пучков. Величина показателя Т при обработке в течение 1 ч с максимальными значениями $A_{П}$ и $A_{М}$ свидетельствует, что после проточения льняные комплексы по толщине состоят из 3–5 единичных (элементарных) волокон. Отклонения в результатах параллельных измерений также соответствуют параметрам линейной плотности одного элементарного волокна. Такую же степень дробления пучков наблюдаем и на микроснимках (рис. 5).

Влияние уровня каталитической активности пектиназы ($A_{П}$) и маннаназы ($A_{М}$) и длительности биообработки льняного сырья (t) на показатели линейной плотности (Т) и гибкости (F) чесаного волокна

$A_{П}$, ед./мл	$A_{М}$, ед./мл	Т, Текс			F, мм		
		$t = 0,5$ ч	$t = 0.75$ ч	$t = 1$ ч	$t = 0.5$ ч	$t = 0.75$ ч	$t = 1$ ч
30	50	7.13±2.12	5.51±0.82	3.78±0.76	22.9±4.6	28.8±4.8	33.7±4.9
	100	6.39±1.93	4.42±0.79	2.38±0.31	25.5±4.4	32.7±4.8	38.9±3.8
	150	6.08±1.74	3.98±0.74	1.88±0.24	28.6±4.7	37.7±4.6	45.8±3.3
40	50	6.83±1.71	5.09±0.88	3.29±0.41	25.0±4.5	35.5±4.4	42.7±3.5
	100	6.09±1.43	4.00±0.65	1.89±0.25	27.6±4.5	39.4±4.3	47.9±3.9
	150	5.78±1.31	3.56±0.58	1.39±0.16	30.7±4.6	44.4±4.1	54.8±3.3
50	50	6.57±1.68	4.83±0.74	3.07±0.36	30.5±4.0	44.9±4.4	54.4±4.7
	100	5.83±1.31	3.74±0.59	1.67±0.19	33.1±3.7	48.8±4.6	59.6±4.4
	150	5.52±1.24	3.30±0.56	1.17±0.13	36.2±3.6	53.8±3.3	66.2±3.7

Примечание. Показатели для проточения декортированного волокна $T_0 = 10.19 \pm 4.08$ Текс; $F_0 = 20.5 \pm 8.1$ мм.



a

б

Рис. 5. СЭМ-изображения модифицированного волокна ($t = 1$ ч): *a* – $A_{П} : A_{М} = 50 : 100$;

б – $A_{П} : A_{М} = 50 : 150$ ед./мл

Для сравнения можно прокомментировать результат 30-минутного воздействия композиции $A_{П} : A_{М} = 50 : 150$ ед./мл. Интервал значений показателя Т от 4.28 до 6.76 Текс безусловно не означает, что по толщине комплексы содержат от 10 до 20 волоконца льна. Значительная часть массы исследуемых образцов приходится на долю неразрушенных инкрустов. Выявленные факты подтверждают необходимость учета замедленного начального действия биокатализаторов в системе с твердофазным субстратом. В связи с этим при математической обработке массива эмпирических данных время предложено выражать не в минутах, а в часах. При этом начальное торможение сказывается в меньшей степени по мере приближения к

целому числу. Динамика изменений технологических свойств волокна при варьировании свойств ферментной композиции с высокой степенью аппроксимации описывается корреляционными уравнениями:

$$T = T_0 - 0,146A_{\Pi} \cdot t + 0,0013A_{\Pi}^2 \cdot t - 0,073A_M \cdot t + 0,00026A_M^2 \cdot t; \quad r = 0,9984$$

$$F = F_0 + 0,319A_{\Pi} \cdot t + 0,0087A_{\Pi}^2 \cdot t + 0,058A_M \cdot t + 0,0003A_M^2 \cdot t; \quad r = 0,9722$$

Различие знака при линейных и квадратичных слагаемых в уравнении линейной плотности отражает затухающее влияние наращивания активности ферментов. Улучшению качества обработки в большей степени может способствовать увеличение длительности воздействия растворов с умеренной концентрацией биопрепаратов. Выбор условий биообработки позволит спрогнозировать эффективность прогрессирующего нарастания гибкости волокна. При этом коэффициенты вариации по показателям линейной плотности волокна и его гибкости удалось снизить до $CV_T = 22\%$ и $CV_F = 11.2\%$ против 80.1% и 79.0% соответственно для немодифицированного волокна. По совокупности показателей F и CV_F качество биомодифицированных образцов может быть оценено наивысшими номерами 22–24.

Выводы

Обоснована значимость и достижимость полной очистки лубоволокнистого сырья от остатков лубяной паренхимы при биоподготовке льноволокнистого наполнителя для композиционных материалов. Показано, что индивидуальное воздействие пектиндеструктурирующих ферментов даже при условии их подбора с учетом химического строения полиуронидной цепи не обеспечивает эффективного отслоения инкрустов, скрепляющих большие группы элементарных волокон и препятствующих равномерному дроблению лубяных пучков. Предложен подход к определению состава полиферментной композиции на основании результатов идентификации строения гемицеллюлозных компонентов лубяной паренхимы с использованием метода ИК-спектроскопии и определения размера глобулы ферментов методом динамического рассеяния света. По результатам экспериментальной оценки изменения линейной плотности и гибкости чесаного волокна из биомодифицированного сырья получены корреляционные зависимости влияния уровня каталитической активности композиции пектиназы и маннаназы и длительности биообработки на основные технологические характеристики пригодности волокна для использования в качестве армирующего наполнителя композиционных материалов. Анализ СЭМ-изображений модифицированного волокна в совокупности с достигаемым уровнем показателя линейной плотности (1.2–1.7 Текс) свидетельствуют, что раздробленные льняные комплексы содержат в поперечнике от 3 до 5 элементарных волокон, очищенных от примесей паренхимы. Показатель гибкости волокна удалось повысить в 4 раза. Улучшение равномерности дробления волокна проявляется в снижении коэффициентов вариации по показателям линейной плотности CV_T в 3.6 раза и гибкости CV_F в 7.1 раза.

Благодарности

В работе использована приборная база Центра коллективного пользования научным оборудованием «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

Финансирование

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

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Islam S., Hasan B., Karim F., Motaleb A. Thermoset and thermoplastic polymer composites reinforced with flax fiber: Properties and application – A review // SPE Polymers. 2024. Vol. 6 (1). 10172. <https://doi.org/10.1002/pls2.10172>.

2. McKay I., Vargas J., Yang L., Felfel R.M. A review of natural fibres and biopolymer composites: progress, limitations, and enhancement strategies // *Materials*. 2024. Vol. 17 (19). 4878. <https://doi.org/10.3390/ma17194878>.
3. Natural Fiber Composites Market Size. Forecast Report, 2032. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/natural-fiber-composites-market>.
4. Сусоева И.В., Вахнина Т.Н., Свиридов А.В. Химический состав и способ утилизации отходов производства хлопковых и льняных волокон // *Химия растительного сырья*. 2017. №3. С. 211–220. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017031492>.
5. Шабарин А.А., Кузьмин А.М., Матюшкина Ю.И., Шабарин И.А. Получение биоразлагаемых полимерных упаковочных материалов на основе полиэлефинов и древесной муки // *Химия растительного сырья*. 2022. №2. С. 307–314. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022029532>.
6. Begum S.S., Suyambulingam I., Senthamaraiannan P., Kumar R. Biofiber from *Musa paradisiaca* L., peduncle biomass waste: extraction and characterization for polymer composites suitability study // *J. Nat. Fibers*. 2024. Vol. 21 (1). 2433039. <https://doi.org/10.1080/15440478.2024.2433039>.
7. Téraube O., Agopian J.-C., Pucci M.F., Liotier P.-J., Conchon P., Badel E., Hajjar-Garreau S., Leleu H., Baylac J.-B., Batisse N., Charlet K., Dubois M. Optimization of interfacial adhesion and mechanical performance of flax fiber-based eco-composites through fiber fluorination treatment // *Composites Part B Engineering*. 2025. Vol. 296. 112228. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112228>.
8. Kaysar M.A., Ahmed S.J., Jamil K., Habib M., Dayan A.R., Mamun-Or-Rashid, Gafur A. Impact of NaOH treatment on the chemical, structural, physico-mechanical, and thermal characteristics of jute species // *Fibers Polym*. 2024. Vol. 25 (1). Pp. 1765–1777. <https://doi.org/10.1007/s12221-024-00542-3>.
9. Li Q., Wang A., Ding W., Zhang Y. Influencing factors for alkaline degradation of cellulose // *BioResources*. 2017. Vol. 12 (1). Pp. 1263–1272. <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.1263-1272>.
10. Bourmaud A., Pinsard L., Guillou E., De Luycker E., Fazzini M., Perrin J., Weitkamp T., Ouagne P. Elucidating the formation of structural defects in flax fibres through synchrotron X-ray phase-contrast microtomography // *Ind. Crops Prod*. 2022. Vol. 184. 115048. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115048>.
11. Gogoli K., Gehring F., Poilâne C., Morales M. Analysis of morphological variations of flax fibre bundles by Fraunhofer diffraction // *Ind. Crops Prod*. 2021. Vol. 171 (1). 113856. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113856>.
12. Aldroubi S.M.S., Kasal B., Yan L., Bachtiar E.V. Multi-scale investigation of morphological, physical and tensile properties of flax single fiber, yarn and unidirectional fabric // *Composites Part B Engineering*. 2023. Vol. 259. 110732. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110732>.
13. Richely E., Bourmaud A., Placet V., Guessasma S., Beaugrand J. A critical review of the ultra-structure, mechanics and modelling of flax fibres and their defects // *Prog. Mater. Sci*. 2021. Vol. 124 (1). 100851. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100851>.
14. Aruchamy K., Karuppusamy M., Krishnakumar S., Palanisamy S., Jayamani M., Sureshkumar K., Ali S.K., Al-Farraj S.A. Enhancement of mechanical properties of hybrid polymer composites using palmyra palm and coconut sheath fibers: The role of tamarind shell powder // *BioResources*. 2025. Vol. 20 (1). Pp. 698–724. <https://doi.org/10.15376/biores.20.1.698-724>.
15. Giammaria V., Del Bianco G., Capretti M., Boria S., Vigna L., Calzolari A., Castorani V. Geometry and hybridization effect on the crashworthiness performances of carbon and flax/epoxy composites // *J. Compos. Sci*. 2024. Vol. 8 (8). 331. <https://doi.org/10.3390/jcs8080331>.
16. Saleem A., Medina L., Skrifvars M. Improvement of performance profile of acrylic based polyester bio-composites by bast/basalt fibers hybridization for automotive applications // *J. Compos. Sci*. 2021. Vol. 5 (4). 100. <https://doi.org/10.3390/jcs5040100>.
17. Boey J.Y., Baidurah S., Tay G.S. A review on the enhancement of composite's interface properties through biological treatment of natural fibre/lignocellulosic material // *Polym. Polym. Compos*. 2022. Vol. 30. 096739112211036. <https://doi.org/10.1177/09673911221103600>.
18. Sun W., Tajvidi M., Hunt C.G., Cole B., Howel C., Gardner D.J., Wang J. Fungal and enzymatic pretreatments in hot-pressed lignocellulosic bio-composites: A critical review // *J. Clean. Prod*. 2022. Vol. 353 (1). 131659. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131659>.
19. Fu Y., Zhang Y., Allen M., Shi S. Effects of pectinase on bacterial succession during hemp retting // *Processes*. 2024. Vol. 12 (8). 1725. <https://doi.org/10.3390/pr12081725>.
20. Battan B., Dhiman S.S., Sheoran S., Mahajan R., Sharma J. Application of thermostable xylanase of *Bacillus pumilus* in textile processing // *Indian J. Microbiol*. 2012. Vol. 52 (2). Pp. 222–229. <https://doi.org/10.1007/s12088-011-0118-1>.
21. Raj G., Balnois E., Baley C., Grohens Y. Role of polysaccharides on mechanical and adhesion properties of flax fibres in flax/PLA biocomposite // *Int. J. Polym. Sci*. 2011. Vol. 2011 (4). <https://doi.org/10.1155/2011/503940>.
22. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kalinin E.N., Kornilova N.L. How to transform lignin into a useful component of flax fiber for composite materials // *Ind. Crops Prod*. 2023. Vol. 192. 116088. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116088>.
23. Рухлядева А.П., Полягина Г.В. Методы определения гидролитических ферментов. М., 1981, 288 с.
24. Tang C.-D., Guo J., Li J.-F., Wei X.-H., Hu D., Gao S.-J., Yin X., Wu M.-C. Enhancing expression level of an acidophilic β -mannanase in *Pichia pastoris* by double vector system // *Ann. Microbiol*. 2014. Vol. 64. Pp. 561–569. <https://doi.org/10.1007/s13213-013-0689-7>.

25. Кокшаров С.А. О применении метода динамического светового рассеяния для оценки размера наночастиц в бикомпонентном гидрозоле // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58, №1. С. 33–36.
26. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Кудряшова Т.А., Кудряшов А.Ю. Свойства льняного волокна селекционного сорта льна-долгунца «А-93» с опытных участков в Тверской и Костромской областях // Химия растительного сырья. 2008. №3. С. 51–54.
27. Алеева С.В., Кокшаров С.А. Взаимосвязь между строением и биокатализируемой деструкцией пектиновых веществ льняных материалов: специфика проявления при биологических методах выделения волокнистого сырья (Ч. 1) // Химия растительного сырья. 2014. №4. С. 101–108. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404290>.
28. Лепилова О.В., Алеева С.В., Кокшаров С.А. Анализ химических превращений лигнина в щелочных растворах моносахаридов // Химия растительного сырья. 2013. №1. С. 47–52. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1301047>.
29. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Химические превращения лигнина льняной костры под действием продуктов ферментации полисахаридов // Журнал прикладной спектроскопии. 2021. Т. 88, №4. С. 603–610.
30. Muhidinov Z.K., Vobokalonov J.T., Ismoilov I.B., Strahan G.D., Chau H.K., Hotchkiss A.T., Liu L.S. Characterization of two types of polysaccharides from *Eremurus hissaricus* roots growing in Tajikistan // Food Hydrocoll. 2020. Vol. 105 (10). 105768. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105768>.
31. Стокозенко В.Г., Морыганов А.П., Ларин И.Ю., Воронина Е.Р. Исследование влияния щелочной обработки на состав и свойства элементаризованного льняного волокна // Химия растительного сырья. 2017. №2. С. 143–148. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017021564>.
32. Погорелова Н.А., Сарницкая Н.А., Нардин Д.С. Эффективность конверсии комплексом гидролитических ферментов биополимеров пшеничных отрубей // Химия растительного сырья. 2024. №2. С. 340–354. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240213107>.
33. Kačuráková M., Capek P., Sasinková V., Wellner N., Ebringerová A. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses // Carbohydr. Polym. 2000. Vol. 43. Pp. 195–203. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00151-X).
34. Азимова Л.Б., Нормахаматов Н.С., Хайтметова С.Б., Мухитдинов Б.И., Амонова Д.М., Филатова А.В., Халилова Г.А., Киргизбаев Х.Х., Тураев А.С. Выделение и изучение физико-химических свойств галактоманнанов из растительного сырья // Химия растительного сырья. 2019. №2. С. 35–41. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019024491>.
35. Koksharov S.A., Bikbulatova A.A., Kornilova N.L., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Nikiforova E.N. Justification of an approach to cellulases application in enzymatic softening of linen fabrics and clothing // Text. Res. J. 2022. Vol. 92 (21-22). Pp. 4208–4229. <https://doi.org/10.1177/00405175221101018>.
36. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning // Autex Res. J. 2015. Vol. 15 (3). Pp. 215–225. <https://doi.org/10.1515/aut-2015-0003>.

Поступила в редакцию 19 марта 2025 г.

После переработки 29 апреля 2025 г.

Принята к публикации 8 октября 2025 г.

Aleeva S.V.^{1}, Shipova S.E.¹, Zyablov V.A.¹, Kuklina E.S.¹, Koksharov S.A.²* BIOMODIFICATION OF FLAX RAW MATERIALS FOR COMPOSITE APPLICATIONS: EFFICIENCY OF BAST FIBER BUNDLE SEPARATION

¹ *Ivanovo State Polytechnic University, ave. Sheremetevsky, 21, Ivanovo, 153000, Russia, svetlana19750710@gmail.com,*

² *G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, st. Akademicheskaya, 1, Ivanovo, 153045, Russia*

The number one task in the preparation of flax fiber materials for the composite industry is to increase the uniformity of separation of bast bundles, which will make it possible to offset the influence of natural anisotropy of geometric and structural parameters of elementary fibers and to strengthen interfacial interaction with the polymer binder. The object of the study is the decorticated fibre of the breeding varieties of fiber flax Alexim. The purpose of the work is to substantiate approaches to determining the composition of a polyenzyme composition and the conditions of bio-treatment for effective cleavage of incrustated residues of bast parenchyma. The study was carried out using the methods of scanning electron microscopy, visible and IR spectroscopy, and dynamic light scattering, physico-chemical methods of enzyme activity analysis, as well as standard textile materials science methods to evaluate the linear density and flexibility of carded fibers. The selection of enzymes was carried out based on the results of determining the required substrate specificity, as well as taking into account the size of their globule. The maximum decrease in linear fiber density reached 8.7 times with a 3.3-fold increase in flexibility and a 7.1-fold decrease in the coefficient of variation in flexibility.

Keywords: decorticated flax fibre, polymer composition, enzymatic hydrolysis, carded fiber, linear density, flexibility.

For citing: Aleeva S.V., Shipova S.E., Zyablov V.A., Kuklina E.S., Koksharov S.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 1, Online First. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117024>.

References

- Islam S., Hasan B., Karim F., Motaleb A. *SPE Polymers*, 2024, vol. 6 (1), 10172. <https://doi.org/10.1002/pls2.10172>.
- McKay I., Vargas J., Yang L., Felfel R.M. *Materials*, 2024, vol. 17 (19), 4878. <https://doi.org/10.3390/ma17194878>.
- Natural Fiber Composites Market Size. Forecast Report, 2032*. URL: <https://www.gminsights.com/ru/industry-analysis/natural-fiber-composites-market>.
- Susoyeva I.V., Vakhnina T.N., Sviridov A.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 3, pp. 211–220. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017031492>. (in Russ.).
- Shabarin A.A., Kuz'min A.M., Matyushkina Yu.I., Shabarin I.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2022, no. 2, pp. 307–314. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2022029532>. (in Russ.).
- Begum S.S., Suyambulingam I., Sentharamaikkannan P., Kumar R. *J. Nat. Fibers*, 2024, vol. 21 (1), 2433039. <https://doi.org/10.1080/15440478.2024.2433039>.
- Téraube O., Agopian J.-C., Pucci M.F., Liotier P.-J., Conchon P., Badel E., Hajjar-Garreau S., Leleu H., Baylac J.-B., Batisse N., Charlet K., Dubois M. *Composites Part B Engineering*, 2025, vol. 296, 112228. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112228>.
- Kaysar M.A., Ahmed S.J., Jamil K., Habib M., Dayan A.R., Mamun-Or-Rashid, Gafur A. *Fibers Polym.*, 2024, vol. 25 (1), pp. 1765–1777. <https://doi.org/10.1007/s12221-024-00542-3>.
- Li Q., Wang A., Ding W., Zhang Y. *BioResources*, 2017, vol. 12 (1), pp. 1263–1272. <https://doi.org/10.15376/biores.12.1.1263-1272>.
- Bourmaud A., Pinsard L., Guillou E., De Luycker E., Fazzini M., Perrin J., Weitkamp T., Ouagne P. *Ind. Crops Prod.*, 2022, vol. 184, 115048. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115048>.
- Gogoli K., Gehring F., Poilâne C., Morales M. *Ind. Crops Prod.*, 2021, vol. 171 (1), 113856. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2021.113856>.
- Aldroubi S.M.S., Kasal B., Yan L., Bachtiar E.V. *Composites Part B Engineering*, 2023, vol. 259, 110732. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2023.110732>.
- Richely E., Bourmaud A., Placet V., Guessasma S., Beaugrand J. *Prog. Mater. Sci.*, 2021, vol. 124 (1), 100851. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100851>.
- Aruchamy K., Karuppusamy M., Krishnakumar S., Palanisamy S., Jayamani M., Sureshkumar K., Ali S.K., Al-Farraj S.A. *BioResources*, 2025, vol. 20 (1), pp. 698–724. <https://doi.org/10.15376/biores.20.1.698-724>.
- Giammaria V., Del Bianco G., Capretti M., Boria S., Vigna L., Calzolari A., Castorani V. *J. Compos. Sci.*, 2024, vol. 8 (8), 331. <https://doi.org/10.3390/jcs8080331>.
- Saleem A., Medina L., Skrifvars M. *J. Compos. Sci.*, 2021, vol. 5 (4), 100. <https://doi.org/10.3390/jcs5040100>.
- Boey J.Y., Baidurah S., Tay G.S. *Polym. Polym. Compos.*, 2022, vol. 30, 096739112211036. <https://doi.org/10.1177/09673911221103600>.
- Sun W., Tajvidi M., Hunt C.G., Cole B., Howel C., Gardner D.J., Wang J. *J. Clean. Prod.*, 2022, vol. 353 (1), 131659. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131659>.
- Fu Y., Zhang Y., Allen M., Shi S. *Processes*, 2024, vol. 12 (8), 1725. <https://doi.org/10.3390/pr12081725>.
- Battan B., Dhiman S.S., Sheoran S., Mahajan R., Sharma J. *Indian J. Microbiol.*, 2012, vol. 52 (2), pp. 222–229. <https://doi.org/10.1007/s12088-011-0118-1>.
- Raj G., Balnois E., Baley C., Grohens Y. *Int. J. Polym. Sci.*, 2011, vol. 2011 (4). <https://doi.org/10.1155/2011/503940>.

* Corresponding author.

22. Koksharov S.A., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kalinin E.N., Kornilova N.L. *Ind. Crops Prod.*, 2023, vol. 192, 116088. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.116088>.
23. Rukhlyadeva A.P., Polygalina G.V. *Metody opredeleniya gidroliticheskikh fermentov*. [Methods for determination of hydrolytic enzymes]. Moscow, 1981, 288 p. (in Russ.).
24. Tang C.-D., Guo J., Li J.-F., Wei X.-H., Hu D., Gao S.-J., Yin X., Wu M.-C. *Ann. Microbiol.*, 2014, vol. 64, pp. 561–569. <https://doi.org/10.1007/s13213-013-0689-7>.
25. Koksharov S.A. *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*, 2015, vol. 58, no. 1, pp. 33–36. (in Russ.).
26. Koksharov S.A., Aleyeva S.V., Kudryashova T.A., Kudryashov A.Yu. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2008, no. 3, pp. 51–54. (in Russ.).
27. Aleyeva S.V., Koksharov S.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 101–108. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404290>. (in Russ.).
28. Lepilova O.V., Aleyeva S.V., Koksharov S.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2013, no. 1, pp. 47–52. <https://doi.org/10.14258/jcprm.1301047>. (in Russ.).
29. Aleyeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. *Zhurnal prikladnoy spektroskopii*, 2021, vol. 88, no. 4, pp. 603–610. (in Russ.).
30. Muhidinov Z.K., Bobokalonov J.T., Ismoilov I.B., Strahan G.D., Chau H.K., Hotchkiss A.T., Liu L.S. *Food Hydrocoll.*, 2020, vol. 105 (10), 105768. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105768>.
31. Stokozenko V.G., Moryganov A.P., Larin I.Yu., Voronina Ye.R. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2017, no. 2, pp. 143–148. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2017021564>. (in Russ.).
32. Pogorelova N.A., Sarnitskaya N.A., Nardin D.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2024, no. 2, pp. 340–354. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240213107>. (in Russ.).
33. Kačuráková M., Capek P., Sasinková V., Wellner N., Ebringerová A. *Carbohydr. Polym.*, 2000, vol. 43, pp. 195–203. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(00\)00151-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(00)00151-X).
34. Azimova L.B., Normakhamatov N.S., Khaytmetova S.B., Mukhitdinov B.I., Amonova D.M., Filatova A.V., Khalilova G.A., Kirgizbayev Kh.Kh., Turayev A.S. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2019, no. 2, pp. 35–41. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019024491>. (in Russ.).
35. Koksharov S.A., Bikbulatova A.A., Kornilova N.L., Aleeva S.V., Lepilova O.V., Nikiforova E.N. *Text. Res. J.*, 2022, vol. 92 (21-22), pp. 4208–4229. <https://doi.org/10.1177/00405175221101018>.
36. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. *Autex Res. J.*, 2015, vol. 15 (3), pp. 215–225. <https://doi.org/10.1515/aut-2015-0003>.

Received March 19, 2025

Revised April 29, 2025

Accepted October 8, 2025

Сведения об авторах

Алеева Светлана Владимировна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии, svetlana19750710@gmail.com

Шипова Светлана Евгеньевна – аспирант, sveta.aladina@mail.ru

Зяблов Владислав Андреевич – магистрант, z.vladislav-r@outlook.com

Куклина Елена Сергеевна – аспирант, kuklina.elena@inbox.ru

Кокшаров Сергей Александрович – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник, koksharov_do@mail.ru

Information about authors

Aleeva Svetlana Vladimirovna – Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Professor of the Department of Materials Science, Commodity Science, Certification and Metrology, svetlana19750710@gmail.com

Shipova Svetlana Evgenievna – graduate student, sveta.aladina@mail.ru

Zyablov Vladislav Andreevich – master's student, z.vladislav-r@outlook.com

Kuklina Elena Sergeevna – graduate student, kuklina.elena@inbox.ru

Koksharov Sergey Aleksandrovich – Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Researcher, koksharov_do@mail.ru