

УДК 677.021.15/.18+678.046.5

БИОМОДИФИКАЦИЯ ЛЬНОВОЛОКНИСТОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ: СЕЛЕКТИВНЫЙ ПОДХОД К УЛУЧШЕНИЮ ПРОПИТКИ МАЛОВЯЗКИМ СВЯЗУЮЩИМ

© С.В. Алеева^{1*}, С.Е. Шипова¹, В.А. Зяблов¹, С.А. Кокшаров²

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

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

Важной задачей подготовки льняных волокнистых материалов для индустрии композитов является повышение их влагостойкости. Мы адаптируем условия биообработки льняного сырья для процессов двухстадийного формования композитов с применением на первой стадии маловязкого полимерного связующего, которое должно блокировать поровую систему волокна. Объектами исследования являются декортицированное и трепаное волокно льна-долгунца сорта Алексим и олигоэфиракрилат МГФ-9 с вязкостью 150 мПа·с. Эксперимент проведен с применением семи ферментных препаратов разного субстратного действия, способных к проявлению активности как в зоне межволоконных связующих веществ лубяного пучка, так и во внутренних поровых пространствах элементарного волокна. Цель работы состоит в обосновании подходов к определению состава полиферментной композиции для эффективного поглощения полимерного связующего модифицированным волокнистым материалом. Исследования проведены с применением методов динамического рассеяния света, физико-химического анализа активности ферментов, последовательной экстракции и спектрофотометрического определения содержания полимерных компонентов льняного волокна, гравиметрической оценки равновесной сорбции связующего, а также многофакторного корреляционного анализа экспериментальных данных. Выявлены корреляции, проясняющие экстремальный характер влияния остаточного содержания пектина и гемицеллюлоз на изменение равновесного поглощения маловязкой смолы. Прирост сорбционной емкости достигает 3.9 раза.

Ключевые слова: льняное волокно, полимерный состав, ферментативный гидролиз, олигоакрилат, сорбция.

Для цитирования: Алеева С.В., Шипова С.Е., Зяблов В.А., Кокшаров С.А. Биомодификация льноволокнистого сырья для полимерных композитных материалов: селективный подход к улучшению пропитки маловязким связующим // Химия растительного сырья. 2026. №2. С. 395–407. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217463>.

Введение

Применение природных целлюлозных материалов в качестве наполнителей полимерных композитов рассматривается сегодня как инновационное и устойчивое решение глобальных проблем, связанных с утилизацией отходов и повышением эффективности использования ресурсов для создания востребованной продукции с высокими потребительскими характеристиками [1–6]. Одной из актуальных задач, решаемых с применением натуральных волокнистых наполнителей, является снижение содержания незаполненных межфазных пустот, возникновение которых в наибольшей степени проявляется при получении заготовок сложной формы с применением углеродного и стеклянного волокон, обладающих повышенной жесткостью [7, 8]. Наличие пустот ускоряет старение композитного материала в связи с поглощением влаги, вызывающей ослабление межфазной адгезии [9]. Эффективным вариантом уменьшения ограничений на кривизну получаемых деталей является применение гибридных наполнителей с варьируемой последовательностью укладки слоев синтетических и более гибких натуральных волокон [10]. Однако в гибридных композитах могут возникать сложности с обеспечением качественной адгезии полимерной матрицы одновременно к волокнам с разной степенью полярности. При этом выбор природы связующего имеет первостепенное

* Автор, с которым следует вести переписку.

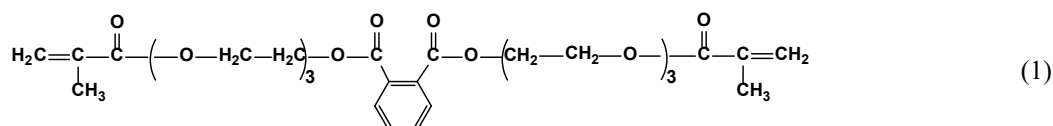
значение: к примеру, уровень водопоглощения древесно-наполненных композитов с разной полимерной основой может иметь более чем 10-кратные различия [11].

При армировании композитов льняным волокном задача осложняется наличием в его структуре развитой системы поровых пространств и его способностью к набуханию при поглощении влаги. Нестабильность размеров наполнителя негативно проявляется даже при небольших колебаниях относительной влажности воздуха на складах и в цехах композитного производства [12]. Известные способы гидрофобизации поверхности волокна, основанные на реакциях бензоилирования или ацетилирования гидроксильных групп, прививки силана, малеинового ангидрида и т.п., лишь отчасти решают, но не устраняют проблему гидрофильной природы натуральных волокон. Например, водопоглощение композитов с 20%-ным содержанием льняного волокна после его обработки хлористым бензоилом снижается только на 23 и 32% при использовании соответственно полиэтиленов высокой и низкой плотности или на 21 и 41% после нанесения на волокно 5% силана [13].

При постановке задач исследования мы учитываем классический пример кардинального изменения сорбционных свойств льняного волокна, получаемого по технологии “Duralin” [14], которая четверть века назад сохранялась в секрете. Сейчас известно [15], что технология предусматривает обработку стеблей льна в воде под давлением при температуре 160–180 °С для гидролиза нецеллюлозных полимеров. После высушивания стебли повторно нагревают воздухом или перегретым паром и выдерживают при 150–180 °С в течение нескольких часов. Такая обработка обеспечивает конденсацию продуктов гидролиза и их отверждение на поверхности и в порах волокна, благодаря чему льняные материалы поглощают меньше влаги и не набухают при увлажнении. Аналогичные приемы спекания углеводов известны, например, при получении материалов для протезирования кровеносных сосудов [16]. Однако применение волокна Duralin оказалось ограничено тем, что взаимодействие между волокнами уступало межфазной адгезии с полимерной матрицей [15].

Подавление процессов набухания льняного волокна нам представляется вполне реализуемой задачей в привязке к передовым методам двухстадийного формования гибридных композитов с применением маловязкого связующего перед обработкой матричной смолой [17]. Метод расширяет ограничения по кривизне заготовок, формуемых на второй стадии, благодаря предварительному скреплению волокон и устранению пустот в слоях гибридного наполнителя. В новых задачах подготовки льняного волокна для композитного применения мы фокусируемся на создании высокоразветвленной структуры межфазного слоя с проникновением маловязкого связующего во внутриволоконные пространства, что может по прототипу [18] усилить упругие свойства препрегов, а также обеспечить блокирование поровой структуры льняного волокна и повысить влагостойкость композитов.

Перспективным вариантом маловязкого связующего являются олигоакрилаты [19]. Акрилаты – это дешевые и легкообрабатываемые мономеры, подвергающиеся цепным и ступенчатым реакциям полимеризации, в том числе путем УФ-отверждения [20]. Практика использования методов жидкостного композитного формования подтверждает, что требуемая вязкость должна быть не более 0.6 Па·с [21]. Данному требованию удовлетворяет ряд отечественных препаратов, в том числе олигоэфиракрилат МГФ-9 [22], включенный в число объектов исследования. Строение его мономерного звена иллюстрирует схема (1). Несмотря на наличие нескольких электроотрицательных атомов кислорода, молекула в целом не обладает гидрофильными свойствами, и для ее внедрения в структуру армирующего наполнителя требуется специальная подготовка льняного волокна.



Зарубежные исследователи, ориентированные на создание ассортимента армирующих материалов из специально подготовленного композитного льняного волокна, акцентируют внимание на отличиях в постановке технологических задач ферментативного воздействия для процессов вымачивания тресты (*bioretting*) и обработки выделенного волокна (*biodegumming*) [23]. В нашем предыдущем сообщении [24] мы обосновали подходы к выбору состава и свойств полиферментной композиции для модификации нереттированного (от англ. *non-retted*) льняного волокна, которая обеспечивает равномерное разделение лубяных пучков на более тонкие комплексы. При этом в числе критериев подбора биокатализаторов мы рассматриваем не

только их субстратную специфичность в соответствии с составом и строением деструктурируемых биополимеров. Важным параметром является размер глобулы ферментов для преимущественного воздействия в зоне паренхимных тканей льняного стебля и уменьшения их остатков (инкрустов) на поверхности лубяных пучков, препятствующих процессу дробления.

Стадия подготовки волокна должна обеспечить придание наполнителю новых свойств (функционализацию) в соответствии с планируемой сферой применения композитных материалов. Но прежде всего, она направлена на решение общих задач, связанных с улучшением взаимодействий с полимерной матрицей, что достигается путем химического или ферментативного удаления гидрофильных биополимерных примесей с поверхности волокна с последующим использованием вышеотмеченных способов изолирования гидроксильных групп целлюлозы. Следовательно, зона воздействия ферментов переносится вглубь лубяного пучка. А если мы планируем ограничить набухание волокна, то биомодификацию необходимо осуществлять и в его капиллярно-пористой системе.

Отметим, что на стадии биореттинга льняного сырья удаление продуктов ферментации паренхимных тканей не требуется, достаточно нарушить спаянность инкрустов для облегчения дробления лубяных пучков и их очистки. Для этого применимы маломодульные способы нанесения раствора ферментов, например, при совмещении с операцией *плющения* льняных стеблей. На стадии биодегумминга деструкцию нужно проводить до образования экстрагируемых олигомеров с проведением обработки волокна в большом объеме технологических растворов. Заметим, что эти условия обеспечивают перевод волокна в набухшее состояние с увеличением ширины мезопор в клеточной стенке с 15–20 до 30–35 нм [25], и этим определяется размерный критерий при подборе ферментов.

В свете вышеизложенного актуально исследование влияния состава используемых полиферментных препаратов и степени деструкции нецеллюлозных полисахаридов льняного волокна на изменение доступности его поровой структуры для олигоэфиракрилата МГФ-9.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являются образцы декортицированного (**ДЛВ**) и трепаного (**ТЛВ**) льняного волокна из одного урожая льна-долгунца (лат. *Linum usitatissimum*) сорта Алексим, выращенного на опытных полях Института льна ФГБНУ ФНЦ ЛК (Торжок, Тверская обл.). Образцы **ТЛВ** получены из стланцевой льнотресты в соответствии с описанием [26].

Олигоэфиракрилат МГФ-9 (**ОА**) – продукт цепной полимеризации метакриловой кислоты, триэтиленгликоля и фталиевого ангидрида; приобретен в ООО «Меркурий» (г. Санкт-Петербург, Россия). Массовая доля основного вещества – 98%; содержание толуола – не более 2%. Динамическая вязкость при температуре 20 °С составляет 150 мПа·с (максимальная величина согласно ТУ 2226-002-99176106-2012 достигает 220 мПа·с).

Для модификации волокна применены коммерческие биопрепараты Mannase и Xylanase SBE-XY20 (Sunson Group, China), Fekord 2015-B (ООО «Фермент», Беларусь), а также гомогенные ферменты E-GALCJ (Megazyme Ltd., Ireland), pectinase P4716, Ani-PMЕ1 и Alcalase 2.4L (Sigma-Aldrich, США). Мажорным компонентом в препаратах Mannase (**MAN**) и Fekord 2015-B (**FEK**) является β-манназа (КФ 3.2.1.78), в препарате Xylanase SBE-XY20 (**XYL**) – эндо-1,4-β-ксилаза (КФ 3.2.1.8). Препарат pectinase P4716 (**PEC**) содержит ферменты, ускоряющие гидролиз пектина: эндо-α-1,4-полигалактуроноза (КФ 3.2.1.15) и экзо-α-1,4-полигалактуронозидаза (КФ 3.2.1.82). Препарат Ani-PMЕ1 (**PES**) содержит пектинметилэстеразу *Asp. niger* (КФ 3.1.1.11), катализирующую гидролиз эфирной связи в метоксилированных звеньях пектина. Препарат E-GALCJ (**GAL**) содержит рекомбинантную эндо-1,4-β-галактаназу из *Cellvibrio japonicus* (КФ 3.2.1.89), активную гидролиз галактана и арабиногалактана. Препарат Alcalase 2.4L (**PRO**) является эндопротеазой, катализирующей гидролиз всех видов белка.

Уровень активности биокатализаторов в растворах контролировали в соответствии с принятыми методиками физико-химического анализа скорости расщепления модельных субстратов [27].

Размеры глобулы ферментов в разбавленных гидрозолях и размер частиц в 0.1%-ном спиртовом растворе **ОА** определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе Zetasizer Nano ZS.

Модификацию волокна растворами биопрепаратов проводили при значениях гидромодуля 1 : 10, pH 5.5 и температуры 40–45 °С. Активность β-манназы в технологических растворах поддерживали на одинаковом уровне 150 ед./мл путем подбора концентрации препаратов **FEK**, **MAN** или их композиции.

Количество дополнительно вводимых биопрепаратов подбирали для обеспечения следующих значений каталитической активности их мажорных ферментов (ед./мл): *XYL* – 30; *PEC* – 50; *PES* – 4,5; *GAL* – 30; *PRO* – 20. Варианты используемых полиферментных композиций приведены в таблице 1.

Полимерный состав волокнистых материалов контролировали путем последовательной экстракции биополимеров и фотометрического анализа их окрашенных комплексов с *o*-толуидином в соответствии с ранее описанной процедурой [28]. Сначала извлекали пектин 1% раствором цитрата аммония, далее гемицеллюлозы – 2% HCl, затем растворяли целлюлозу в 72% H₂SO₄. Содержание лигнина определяли по массе нерастворенного остатка с учетом содержания в нем зольных веществ после сжигания исходного волокна и прокаливания при 600 °С.

Для оценки сорбции **ОА** волокнистый материал предварительно подвергали вакуумной сушке (20 кПа; 40 °С; 1 ч). Пробу волокна массой около 1 г помещали в сито и взвешивали с точностью ±0.001 г для определения исходной массы волокна (*m*₁) за вычетом массы сита. Заготовку помещали в стакан и при комнатной температуре вливали необходимое количество **ОА** для полного покрытия волокон, выступающих на поверхности пробы. После 2 ч выдержки сито вынимали и устанавливали на фильтровальную бумагу для стекания избытка **ОА**. Затем волокно отжимали пестиком и продували воздухом для удаления из межволоконных пространств остатков **ОА**, не имеющих адсорбционного связывания с субстратом. При повторном взвешивании сита определяли массу волокна с сорбированным **ОА** (*m*₂). Равновесную сорбцию **ОА** (*q*_e, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q_e = (m_2 - m_1) / m_1$$

Математическая обработка результатов проведена методом многофакторного корреляционного анализа с использованием программы Statgraphics PLUS 2000 Professional.

Обсуждение результатов

Образец **ТЛВ** является наиболее распространенной формой волокнистого сырья, получаемой на льноперерабатывающих предприятиях после предварительной мацерации (реттинга) льняного стебля в условиях лугового расстила – стланцевое волокно. На него, прежде всего, мы должны ориентироваться при усовершенствовании процессов подготовки (биодегумминга) волокнистого наполнителя для индустрии композитов. Включение в число анализируемых объектов **ДЛВ**, во-первых, позволяет продемонстрировать необходимость стадии биореттинга и целесообразность оптимизации условий ее проведения в соответствии с результатами предыдущего исследования [24], во-вторых, расширяет набор сопоставимых образцов волокна с общей предисторией исходного льняного сырья для изучения влияния биодеструкции полимеров на изменение сорбционной способности волокнистого наполнителя в отношении **ОА**.

Данные таблицы 2 отражают различия полимерного состава в исходных объектах. Количество основных полимеров охарактеризовано значениями их массовой доли, а также в относительном выражении к содержанию целлюлозы. Повышение массовой доли целлюлозы в образце **ТЛВ** обусловлено уменьшением засоренности лубяных пучков остатками паренхимных тканей (инкрустами). Изменение содержания нецеллюлозных компонентов в результате предварительного реттинга можно количественно охарактеризовать по уменьшению относительных показателей П/Ц в 1.9 раза, Г/Ц – в 1.5 раза и Л/Ц – в 1.4 раза.

Таблица 1. Составы растворов для биомодификации льняных волокнистых материалов

№ п/п	Компоненты и активность мажорных ферментов в растворе (ед./мл)						
	<i>MAN</i>	<i>FEK</i>	<i>XYL</i>	<i>PEC</i>	<i>PES</i>	<i>GAL</i>	<i>PRO</i>
I	150	–	–	–	–	–	–
II	–	150	–	–	–	–	–
III	75	75	–	–	–	–	–
IV	150	–	–	50	–	–	–
V	150	–	–	50	4.5	–	–
VI	150	–	–	50	–	30	–
VII	150	–	30	50	–	30	–
VIII	75	75	–	50	–	–	20
IX	75	75	–	50	4.5	–	20
X	75	75	30	50	–	–	20

Таблица 2. Соотношение основных полимерных компонентов в образцах льняного волокна

Компонент	Вид показателя	Величина показателя		Доля инкрустов
		ДЛВ	ТЛВ	
Целлюлоза	Ц, мас.%	64.3±0.5	73.7±0.5	
Пектин	П, мас.%	7.2±0.1	4.5±0.1	5.1
	П/Ц, %	11.2	6.1	
Гемицеллюлозы	Г, мас.%	20.9±0.2	16.7±0.2	9.8
	Г/Ц, %	32.5	22.7	
Лигнин	Л, мас.%	4.9±0.1	3.5±0.1	2.9
	Л/Ц, %	7.6	4.7	
Прочие	Пр, мас.%	2.7±0.1	1.6±0.1	1.1

В первом приближении можно считать, что содержание целлюлозы является неизменной величиной для клеточной стенки элементарных волокон в обоих видах исходного льняного сырья, полученного из одного урожая льна-долгунца. Тогда соотношение компонентов П : Г : Л в слое инкрустов на образце ДЛВ можно определить, исходя из разности приведенных показателей для каждого из полимеров. Например, доля инкрустов в общей величине относительного содержания пектина в образце ДЛВ составляет:

$$(П/Ц)_{Инкрусты} = (П/Ц)_{ДЛВ} - (П/Ц)_{ТЛВ} = 5.1\%$$

Значения долевого вклада инкрустов рассчитаны для всех спутников целлюлозы и приведены в таблице 2, а сумма указанных величин позволяет определить полимерный состав поверхностного слоя примесей, где массовая доля пектинов составляет 27%, гемицеллюлоз – 52%. Следовательно, соотношение содержания Г и П в объеме лубяных пучков почти в 2 раза больше, чем в инкрустах на ДЛВ. Эти биополимеры с высокой плотностью полярных гидроксильных групп и подлежат расщеплению для повышения сродства субстрата к молекулам ОА. Высокое (15%) содержание лигнина в слое инкрустов обусловлено прикрепившимися к лубяным пучкам мелкими частицами оболочки стебля (кутикулы) и его древесной части (костры), которые крошатся и преимущественно счищаются с волокна при обработке тресты в мяльно-трепальных агрегатах. Величина показателя Л для ТЛВ согласуется с данными предыдущих исследований о низкой лигнификации лубяных пучков в льне-долгунце сорта Алексим [26], поэтому подготовку такого сырья можно проводить без целенаправленного воздействия на лигнин.

Подбор биопрепаратов осуществлялся с учетом результатов оценки размера глобулы ферментов и их способности трансформировать поровые пространства волокна для внедрения ОА (рис. 1). Препарат ОА склонен к ассоциации, что может несколько повышать его вязкость, но в применяемом образце размер частиц доминирующей фракции составляет 34 нм и 71% частиц имеют приемлемые размеры в диапазоне 20–50 нм.

На диаграмме ПЕС основная мода приходится на 7.8 нм. Более 96% частиц дисперсной фазы имеют размер менее 20 нм. Следовательно, оба компонента биопрепарата способны диффундировать в волокно и обеспечить требуемую деструкцию пектиновых веществ во всех структурных зонах лубяного пучка, включая межфибриллярный матрикс клеточной стенки, что необходимо для повышения подвижности микрофибрилл целлюлозы при набухании с увеличением диаметра внутриволоконных поровых пространств в момент обработки.

В препарате MAN основную моду при 14.5–16.3 нм формирует β-маннаназ. Пик сопутствующих ферментов приходится на 34 нм. Следовательно, ферменты способны проникать и функционировать в клеточной стенке набухшего льняного волокна. Диаграмма препарата FEK согласуется с паспортными данными о его полиферментном составе. Основная мода формируется наложением максимумов фракций с размерами 20 и 25 нм. Вторая мода также имеет полифракционный состав с максимумами при 45 и 53 нм. Причем около 50% общего числа частиц могут оказывать воздействие лишь в межволоконной зоне без проникновения в мезопоровые пространства клеточной стенки. Мы полагаем, что крупные фракции FEK сформированы присутствующими целлюлазами. Эти фракции исчезают на диаграмме FEK* после выдержки препарата с суспензией микрокристаллической целлюлозы. В отделяемом экссудате уровень активности целлюлаз снижается на 63%, что является признаком принадлежности целлюлаз препарата FEK к группе прочно адсорбирующихся ферментов.

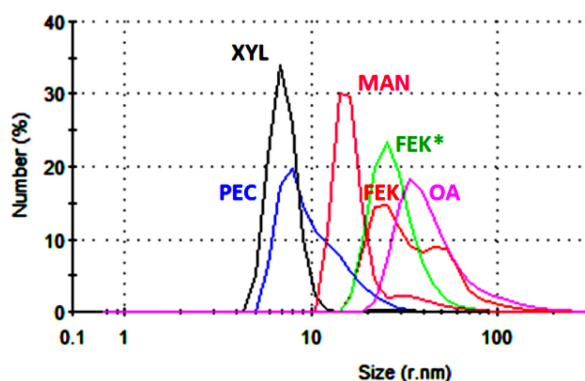


Рис. 1. Распределение относительного числа частиц по их размеру в гидрозоле биопрепаратов и в спиртовом растворе **OA**

Симметричность пика на диаграмме **XYL** свидетельствует, во-первых, об однокомпонентности препарата, во-вторых, о сферической форме глобулы, что характерно для ферментов без углевод-связывающего домена. Мода приходится на 6.8 нм. Следовательно, фермент обладает высокой проникающей способностью и может катализировать деструкцию макромолекул ксилана, в том числе и в окружении микрофибрилл целлюлозы.

В таблице 3 приведены результаты деструкции полисахаридной основы связующих веществ ферментными композициями в соответствии с их номерами, указанными в таблице 1. Коммерческие препараты **MAN** и **FEK** содержат в числе сопутствующих ферментов пектиназу, что обуславливает достижение определенной степени повреждения пространственных сеток пектина. При этом **MAN** существенно уступает препарату **FEK** в деструкции пектинов, но обеспечивает лучшее расщепление гемицеллюлоз. Совместное применение препаратов **FEK** и **MAN** (состав III) позволяет ранжировать структурный уровень воздействия биокатализаторов в межволоконных и внутриволоконных образованиях связующих веществ благодаря различию размера ферментов. При этом эффективность гидролиза пектинов усредняется, а разрушение гемицеллюлоз протекает более интенсивно: скорость их извлечения в 1.4–1.5 раза выше в сравнении с результатом индивидуального воздействия препарата **MAN**. По-видимому, это может быть обусловлено способностью целлюлаз в составе **FEK** проявлять каталитическую активность в отношении разветвленных β -глюкоанов, входящих в комплекс гемицеллюлозных соединений. Комбинированное применение маннаназных препаратов наиболее эффективно при обработке **ДЛВ**.

Усиление **MAN** добавкой препарата **PEC** (состав IV) повышает степень извлечения пектинов в 2.7 раза для **ТЛВ** и в 3,6 раза для **ДЛВ**. А дополнительное воздействие на метоксилированные участки полимера в присутствии **PES** (состав V) резко ускоряет деструкцию пектина и снижает его содержание в 3.7 и 4.2 раза. Присутствие в растворе **GAL** и **XYL** (составы VI и VII) обеспечивает дополнительное воздействие на макромолекулы галактана и ксилана в структуре гемицеллюлоз, способствуя не только эффективному удалению слоя инкрустов, но и разрушению межфибрилярного матрикса клеточной стенки волокна. Дополнительное введение препарата **PRO** (состав VIII) оправдано, поскольку пространственная сетка межфибрилярного углевод-белкового комплекса сшита макромолекулами белковых веществ (основной компонент в категории «прочие»; см. табл. 1). Протеазы имеются и в составе базовых коммерческих препаратов, но, по-видимому, в недостаточном количестве.

Таблица 3. Влияние состава ферментной композиции на изменение содержания пектина (П) и гемицеллюлоз (Г) в образцах модифицированного волокна и на сорбцию **OA** (q_e)

№ состава	ДЛВ		ТЛВ		$q_e \pm 5$, мг/г	
	П, мас.%	Г, мас.%	П, мас.%	Г, мас.%	ДЛВ	ТЛВ
I	5.9	15.8	3.4	13.2	451	687
II	3.7	17.2	3.0	13.7	602	763
III	4.9	13.9	3.5	11.5	626	749
IV	2.5	14.5	2.1	12.5	784	826
V	1.8	14.4	1.2	12.3	711	768
VI	2.5	12.8	1.9	11.8	894	904
VII	2.5	10.5	1.9	8.0	812	811
VIII	1.9	8.9	1.2	5.0	968	1026
IX	0.5	8.8	0.4	4.9	687	671
X	1.9	5.1	1.2	3.2	847	898

Полные ферментативные бульоны (от англ. *enzyme broth*) закономерно обеспечивают наибольшую степень извлечения нецеллюлозных полисахаридов (составы IX и X). Однако последовательный анализ изменений показателя q_e демонстрирует в этих позициях снижение сорбционной способности субстратов в отношении **ОА**. Для более глубокого понимания факторов, определяющих эффективность биомодификации льняных материалов, на рисунке 2 приведены объединенные графические зависимости изменения сорбционной емкости волокна с применением расширенного круга анализируемых образцов.

Неокрашенные маркеры на рисунке 2а соответствуют результатам для образцов, модифицированных в присутствии препарата **XYL**, окрашенные – без его введения в состав полиферментных композиций. Кривая 1 описывает весь массив экспериментальных данных. Результаты можно аппроксимировать с помощью полиномиальной зависимости 2-й степени, но с невысоким уровнем коэффициента детерминации R^2 :

$$q_e = 838.8 + 31.2 \cdot \Gamma - 2.83 \cdot \Gamma^2; R^2 = 0.7943 \quad (2)$$

Кривая 1* построена для группы образцов волокна, модификацию которых проводили без добавок препарата **XYL**. В этом случае достигается необходимый уровень коэффициента детерминации $R^2 > 0.9$:

$$q_e = 1050 + 9.03 \cdot \Gamma - 2.16 \cdot \Gamma^2; R^2 = 0.9399 \quad (3)$$

Соотношение линейного и квадратичного членов уравнения (3) отражает важность расщепления гемицеллюлоз в слое инкрустов и постепенное затухание прироста q_e после выхода на остаточное содержание Γ менее 8 мас.%. Этот уровень соответствует количеству гемицеллюлоз в структуре лубяного пучка [25]. Дальнейшее расщепление гемицеллюлоз надо осуществлять очень избирательно.

Кривая 1** объединяет только точки для образцов, модификация которых проведена в присутствии **XYL**. Зависимость иллюстрирует неблагоприятное влияние биорасщепления ксиланов во всем концентрационном диапазоне остаточного содержания гемицеллюлоз. Примечательно, что кривые 1 и 1** на рис. 2а имеют синхронные ниспадающие участки при содержании гемицеллюлоз менее 5 мас.%, которое соответствует массовой доле нейтральных полисахаридных примесей в структуре элементарного волокна. Описание экстремального вида кривой 1** с высокой степенью аппроксимации можно получить, используя уравнение полинома 3-й степени:

$$q_e = 748.1 + 21.4 \cdot \Gamma - 7.6 \cdot \Gamma^2 + 0.97 \cdot \Gamma^3; R^2 = 0.9771 \quad (4)$$

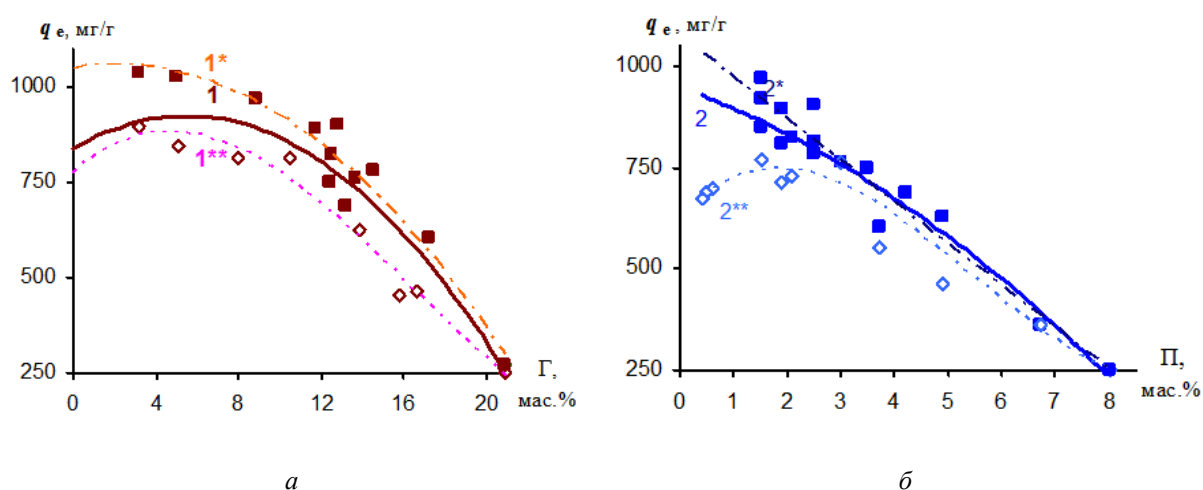
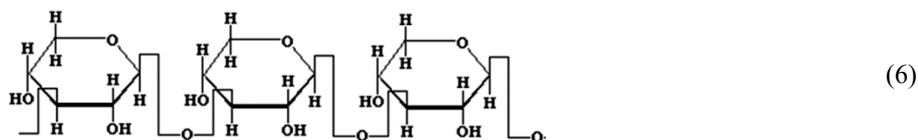
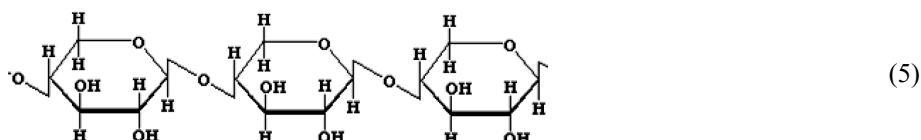


Рис. 2. Корреляции между остаточным содержанием гемицеллюлоз (а) и пектина (б) в волокнистых материалах и равновесной сорбцией **ОА**: 1 и 2 – все результаты; 1* – для составов без **XYL**; 1** – только для составов с добавкой **XYL**; 2* – для составов без **PES**; 2** – только для составов с добавкой **PES**

Сопоставление весомости нелинейных членов уравнения (4) демонстрирует интенсивное нарастание q_e при разрушении основной части гемицеллюлоз в составе инкрустов с замедлением при подходе к уровню их содержания в структуре элементарного волокна. Понижающее влияние квадратичного члена становится критическим при значениях Γ менее 2 мас.%. В силу стерических факторов действие ферментов постепенно смещается от периферии лубяных пучков вглубь волокна, поэтому целесообразно учитывать изменение строения гемицеллюлозных соединений по мере приближения к целлюлозе. Важно, что в межфибрилярном матриксе волокна нейтральные полисахариды преимущественно представлены макромолекулами неразветвленных ксиланов (схема 5) и малоразветвленных арабиноксиланов [29]. В льняном волокне имеются ксиланы, макромолекулы которых построены из остатков D-ксилопиранозы, соединенных β -(1 \rightarrow 3)-гликозидными связями (схема 6) [30]:



Односторонняя направленность вторичных гидроксильных групп позволяет ксиланам ориентироваться вдоль фибрилл целлюлозы, плотно прилегая к ним благодаря образованию множественных водородных связей с участием ОН-групп обоих полимеров. При этом на поверхности микрофибрилл целлюлозы формируется слой макромолекул ксилана без наружно ориентированных гидрофильных группировок, что обуславливает проявление растительными целлюлозными материалами амфифобных свойств [31].

Используя аналогичный алгоритм при анализе рисунка 2б, ответственность за отклонение кривой 2 от прямолинейности мы приписываем добавкам препарата *PES*, чему имеются логичные объяснения. В структуре льняного сырья при переходе от паренхимного окружения лубяных пучков к межволоконным прослойкам срединных пластинок и межфибрилярному комплексу в клеточной стенке волокна степень разветвления макромолекул пектина снижается и повышается степень его метоксилирования. При этом галактуронатные звенья в незамещенной (**H**), метоксилированной (**M**) и кальций-пектатной (**K**) формах располагаются в полимерной цепи не хаотично, а в соответствии с порядком их участия в трехмерных блочно-ячеистых структурах, принципы формирования которых рассмотрены нами в работе [32] и иллюстрируются схемой на рисунке 3а.

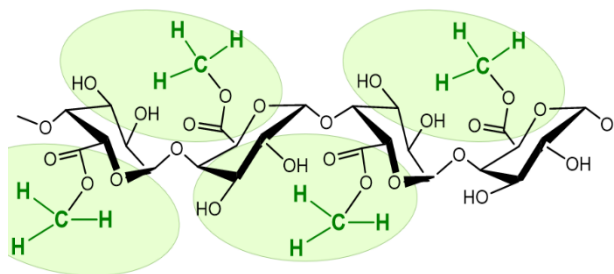
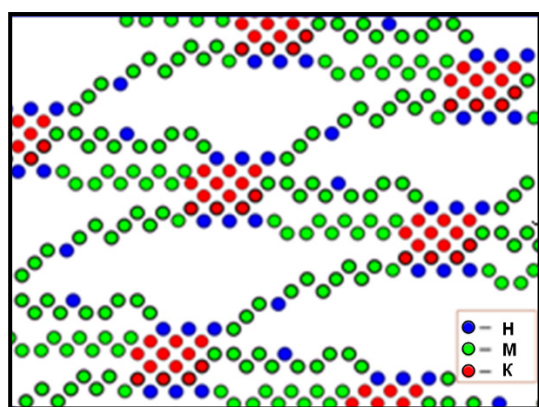


Рис. 3. Схемы блочно-ячеистой структуры пектинов льняного волокна (а) и сегмента полиуронидной цепи в ветвях ячеек (б)

Сетчатая структура образована участками межцепных сшивок, в которых чередующиеся звенья в **К**- и **Н**-формах образуют блоки, получившие образное наименование “*egg-box*” (яичная коробка), а ответвления цепей формируют ячейки, оплетающие микро- и макрофибрилярные пучки целлюлозы. Отличительная особенность отечественных сортов льняного волокна в сравнении с европейским сырьем связана с повышенной степенью метоксилирования пектинов [26, 33]. Поэтому ответвления ячеек в пектине клеточной стенки льна на 94% состоят из **М**-звеньев [34]. Тетраэдрическая ориентация атомов водорода в метильных группах формирует гидрофобные «зонтики», экранирующие электроноакцепторные центры гидратации (рис. 3б). Неслучайно высокометоксилированные пектины считаются наименее гидрофильными из известных полисахаридов, и этот эффект с успехом используется для стабилизации эмульсий «масло в воде» в пищевой промышленности [35].

Линейный тип корреляции для кривой 2* на рисунке 2б и полиномиальный вид уравнений (3) и (4) учтены при разработке модели совместного влияния полимерных компонентов льняного волокна при проведении биомодификации с использованием рациональных полиферментных составов, не содержащих пектинэстеразу и ксиланазу. Физическая модель регулирования массопереноса низковязкой смолы в биополимерной системе льняного волокна описывается следующей многопараметровой зависимостью «состав-свойство»:

$$q_e = 1048.2 - 70.47 \cdot P + 1.43 \cdot G - 0.69 \cdot G^2; \quad r = 0.9854 \quad (7)$$

Высокий коэффициент аппроксимации эмпирических данных подтверждает адекватность полученной модели. Соотношение множителей в уравнении (7) демонстрирует преимущественную роль пектиновых примесей. Воспроизведение в многофакторной корреляции противоположных знаков при линейном и квадратичном членах, характеризующих влияние гемицеллюлоз, свидетельствует о разноплановой роли соединений данного класса. Причем позитивное и негативное влияние гемицеллюлоз уравниваются при $G = 2$ мас.%, что соответствует содержанию в волокне соединений из группы ксиланов.

Равновесная сорбция **ОА** в исходном состоянии субстратов составляет 250 мг/г для **ДЛВ** и 462 мг/г для **ТЛВ**. Лучшие результаты модификации **ДЛВ** с применением состава VIII (табл. 3) обеспечивают повышение сорбционной емкости в 3,9 раза. Причем значительная часть прироста достигается за счет освобождения межволоконных пространств. Для образца **ТЛВ** увеличение q_e в 2.2 раза отражает преимущественный вклад вскрытия внутренней структуры волокна, неотъемлемо присутствующего и в модифицированном образце **ДЛВ**.

Выводы

Обоснована концепция подготовки льноволокнистых материалов для повышения влагостойкости армированных композитов в привязке к процессам двухстадийного формирования с применением на первой стадии маловязкого связующего для формирования разветвленного межфазного слоя с заполнением капиллярно-пористой системы волокна. Предложен подход к определению состава полиферментной композиции с учетом преобладающего содержания в составе биопрепаратов белковых глобул с размером до 35 нм, а также по результатам оценки индивидуального и кооперативного влияния биокатализаторов на извлечение нецеллюлозных полисахаридов из отечественного льноволокнистого сырья. Проверка эффективности вскрытия наружной и внутренней адсорбирующей поверхности волокнистых материалов по данным равновесной сорбции маловязкого олигоэфиракрилата МГФ-9 показала нецелесообразность присутствия в полиферментной композиции пектинэстеразы и ксиланазы. Наилучшие результаты модификации получены при использовании композиции на пектиназно-маннаназной основе с протеолитической поддержкой. Выявлена корреляционная зависимость для описания взаимосвязи поглотительной способности волокна от остаточного содержания пектина и гемицеллюлозных соединений. Высокий уровень подготовки достигается как для сланцевого трепаного волокна, так и для более засоренного декортицированного льняного сырья. Сорбционная емкость модифицированных образцов льняного волокна в отношении олигоэфиракрилата МГФ-9 возрастает в 2.2–3.9 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 предоставите соответствующие ссылки на автора(ов), источник и Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Abdul Motaleb K.Z.M., Pranta A.D., E-Karim F., Islam R., Islam S., Janutėnienė J. Bio-waste as a resource for sustainable nanocomposites: Strategies and multifunctional applications // *Funct. Compos. Struct.* 2025. Vol. 7 (2). <https://doi.org/10.1088/2631-6331/add9e0>.
2. Шишлов О.Ф., Дождиков С.А., Глухих В.В. Изучение влияния вида наполнителя на кинетику отверждения композиционных материалов на основе фенолкарданолформальдегидных новолачных смол // *Химия растительного сырья*. 2014. №4. С. 219–227. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404232>.
3. 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>.
4. Иоелович М.Я. Оптимизация процесса получения нанокристаллической целлюлозы и композитов на ее основе // *Химия растительного сырья*. 2021. №1. С. 55–61. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021018867>.
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. Евдокимов Н.В., Мидуков Н.П., Куров В.С., Фёдоров А.А. Реологические характеристики жидкого древесно-полимерного композита для изготовления деталей путем послойного формования // *Химия растительного сырья*. 2024. №3. С. 328–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240313619>.
7. Mehdikhani M., Gorbatikh L., Verpoest I., Lomov S. Voids in fiber-reinforced polymer composites: A review on their formation, characteristics, and effects on mechanical performance // *J. Compos. Mater.* 2018. Vol. 53 (12). Pp. 1579–1669. <https://doi.org/10.1177/0021998318772152>.
8. Helizanowicz B., Helizanowicz D., Krzemiński Ł., Matula G. Use of computed tomography to assess quality and structure of curved CFRP laminate samples produced by autoclave technology // *Composites Theory and Practice*. 2024. Vol. 24 (1). Pp. 72–77. <https://doi.org/10.62753/ctp.2024.10.1.1>.
9. Budelmann D., Gibhardt D., Fiedler B. A review on aging effects of thermoset prepregs // *Compos. B Eng.* 2025. Vol. 303. 112611. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112611>.
10. Jagadeesh P., Madhu P., Pradeep S., Girijappa Y.G.T., Sanjay M.R., Siengchin S. Investigations on physical, mechanical, morphological and water absorption properties of ramie/hemp/kevlar reinforced vinyl ester hybrid composites // *JVAT*. 2023. Vol. 29 (3). Pp. 555–567. <https://doi.org/10.1002/vnl.22008>.
11. Катраков И.Б., Маркин В.И., Колосов П.В. Бифункциональные синтетические связующие как альтернатива бесформальдегидного производства древесных плитных материалов // *Химия растительного сырья*. 2018. №3. С. 251–260. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018034338>.
12. Islam S., Hasan B. An overview of the effects of water and moisture absorption on the performance of hemp fiber and its composites // *SPE Polymers*. 2024. Vol. 6 (1). <https://doi.org/10.1002/pls2.10167>.
13. Wang B., Tabil L., Panigrahi S. Effects of chemical treatments on mechanical and physical properties of flax fiber-reinforced composites // *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2008. Vol. 15. Pp. 43–57. <https://doi.org/10.1515/SECM.2008.15.1.43>.
14. Stamboulis A., Baillie C., Peijs T. Effects of environmental conditions on mechanical and physical properties of flax fibers // *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 2001. Vol. 32 (8). Pp. 1105–1115. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00032-X).
15. Bousfield G., Morin S., Jacquet N., Richel A. Extraction and refinement of agricultural plant fibers for composites manufacturing // *Comptes Rendus Chimie*. 2018. Vol. 21 (9). Pp. 897–906. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.001>.
16. Kinstlinger I.S., Yalacki D.R., Miller J.S. Engineered tissues with perfusable vascular networks created by sacrificial templating of laser sintered carbohydrates // *Front. Bioeng. Biotechnol. Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress*. 2016. <https://doi.org/10.3389/conf.FBIOE.2016.01.00491>.
17. Mulligan A., Kelly P., Es-haghi S.S., Cheng P., Hubbard A.M., Slavny K., Lamm M.E., Wasti S. Strengthening poly(lactic acid) composites with poly(methyl methacrylate) functionalized flax nanofibrils // *RSC Applied Interfaces*. 2026. Vol. 3 (2). Pp. 458–474. <https://doi.org/10.1039/D5LF00342C>.

18. Kornilova N., Bikbulatova A., Koksharov S., Aleeva S., Radchenko O., Nikiforova E. Multi-functional polymer coatings of fusible interlinings for sewing products // *Coatings*. 2021. Vol. 11 (6). 616. <https://doi.org/10.3390/coatings11060616>.
19. Khovanets G.I., Makido O.Y., Kochubey V.V., Medvedevskikh Y.G. Thermal stability of organic-inorganic nanocomposites based on system of dimethacrylate-tetraethoxysilane and their kinetic features // *Polym. J.* 2016. Vol. 38 (3). Pp. 211–217. <https://doi.org/10.15407/polymerj.38.03.211>.
20. Konuray O., Fernández-Francos X., Ramis X., Serra A. State of the art in dual-curing acrylate systems // *Polymers*. 2018. Vol. 10 (2). 178. <https://doi.org/10.3390/polym10020178>.
21. Terekhov I.V., Chistyakov E.M. Binders used for the manufacturing of composite materials by liquid composite molding // *Polymers*. 2022. Vol. 14 (1). 87. <https://doi.org/10.3390/polym14010087>.
22. Ерофеев В.Т., Ивлев В.И., Мышкин А.В., Юдин В.А., Ельчищева Т.Ф., Сигачев А.Ф. Механические свойства отвержденной полиэфиракрилатной смолы МГФ-9 // *Известия вузов. Технология текстильной промышленности*. 2021. №6. С. 311–319. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_311.
23. Angulu M., Dr. Gusovius H.-J. Retting of bast fiber crops like hemp and flax – A review for classification of procedures // *Fibers*. 2024. Vol. 12 (3). 28. <https://doi.org/10.3390/fib12030028>.
24. 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 композитов // *Химия растительного сырья*. 2026. №1. С. 302–312. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117024>.
25. 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>.
26. 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>.
27. Рухлядева А.П., Полягалина Г.В. Методы определения гидролитических ферментов. М., 1981. 288 с.
28. 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.
29. Cosgrove D.J., Jarvis M.C. Comparative structure and biomechanics of plant primary and secondary cell walls // *Front. Plant Sci.* 2012. Vol. 3. 204. <https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00204>.
30. Wojtasik W., Kulma A., Dymińska L., Żebrowski J., Szopa J. Fibres from flax overproducing β -1,3-glucanase show increased accumulation of pectin and phenolics and thus higher antioxidant capacity // *BMC Biotechnology*. 2013. Vol. 13 (1). 10. <https://doi.org/10.1186/1472-6750-13-10>.
31. Топтунов Е.А., Севастьянова Ю.В. Порошковые целлюлозные материалы: обзор, классификация, характеристики и области применения // *Химия растительного сырья*. 2021. №4. С. 31–45. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021049186>.
32. Lepilova O., Aleeva S., Koksharov S., Lepilova E. Supramolecular structure of banana peel pectin and its transformations during extraction by acidic methods // *Int. J. Biol. Macromol.* 2023. Vol. 242 (2). 124616. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124616>.
33. 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>.
34. Кокшаров С.А., Алеева С.В., Лепилова О.В. Влияние строения пектиновых веществ льняных кормовых добавок на абсорбционное связывание азагетероциклических микотоксинов // *Российский химический журнал*. 2021. Т. 65, №1. С. 12–35. <https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2>.
35. Asgari K., Labbafi M., Khodaiyan F., Hosseini S.S. High-methylated pectin from walnut processing wastes as a potential resource: Ultrasound assisted extraction and physicochemical, structural and functional analysis // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. Vol. 152. Pp. 1274–1282. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.224>.

Поступила в редакцию 16 июня 2025 г.

Принята к публикации 1 марта 2026 г.

Aleeva S.V.^{1*}, Shipova S.E.¹, Zyablov V.A.¹, Koksharov S.A.² BIOMODIFICATION OF FLAX RAW MATERIALS FOR COMPOSITE APPLICATIONS: SELECTIVE DECISIONS FOR IMPROVING IMPREGNATION WITH LOW-VISCOSITY BINDER

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

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

An important task in the preparation of flax fiber materials for the composite industry is to increase its moisture resistance. We adapt the conditions of bio-processing of flax raw materials for the processes of two-stage molding of composites using a low-viscosity polymer binder at the first stage, which should block the pore system of the fiber. The objects of the study are the decorticated and scutched flax fiber of the Alexim variety and oligoesteracrylate MGF-9 with a viscosity of 150 MPa·s. The experiment was carried out using seven enzyme preparations of different substrate actions, capable of showing activity both in the area of the interfiber matrices of the bast bundle, and in the internal pore spaces of the elementary fiber. The purpose of the work is to substantiate approaches to determining the composition of a polyenzyme composition for effective absorption of a polymer binder by a modified fibrous material. The research was carried out using methods of dynamic light scattering, physico-chemical analysis of enzyme activity, sequential extraction and spectrophotometric determination of the content of polymer components of flax fiber, gravimetric assessment of equilibrium sorption of binder, as well as multifactorial correlation analysis of experimental data. Correlations have been identified that help explain the extreme nature of the effect of the residual content of hemicellulose compounds and pectin on the change in the equilibrium absorption of low-viscosity resin. The increase in sorption capacity reaches 3.9 times.

Keywords: decorticated flax fibre, polymer composition, enzymatic hydrolysis, oligoacrylates, sorption

For citing: Aleeva S.V., Shipova S.E., Zyablov V.A., Koksharov S.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2026, no. 2, pp. 395–407. (in Russ.). <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260217463>.

References

1. Abdul Motaleb K.Z.M., Pranta A.D., E-Karim F., Islam R., Islam S., Janutėnienė J. *Funct. Compos. Struct.*, 2025, vol. 7 (2). <https://doi.org/10.1088/2631-6331/add9e0>.
2. Shishlov O.F., Dozhnikov S.A., Glukhikh V.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2014, no. 4, pp. 219–227. <https://doi.org/10.14258/jcprm.201404232>. (in Russ.).
3. 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.).
4. Ioyelovich M.Ya. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 1, pp. 55–61. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021018867>. (in Russ.).
5. 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.).
6. Yevdokimov N.V., Midukov N.P., Kurov V.S., Fodorov A.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2024, no. 3, pp. 328–336. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20240313619>. (in Russ.).
7. Mehdikhani M., Gorbatikh L., Verpoest I., Lomov S. *J. Compos. Mater.*, 2018, vol. 53 (12), pp. 1579–1669. <https://doi.org/10.1177/0021998318772152>.
8. Helizanowicz B., Helizanowicz D., Krzemiński Ł., Matula G. *Composites Theory and Practice*, 2024, vol. 24 (1), pp. 72–77. <https://doi.org/10.62753/ctp.2024.10.1.1>.
9. Budelmann D., Gibhardt D., Fiedler B. *Compos. B Eng.*, 2025, vol. 303, 112611. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2025.112611>.
10. Jagadeesh P., Madhu P., Pradeep S., Girijappa Y.G.T., Sanjay M.R., Siengchin S. *JVAT*, 2023, vol. 29 (3), pp. 555–567. <https://doi.org/10.1002/vnl.22008>.
11. Katrakov I.B., Markin V.I., Kolosov P.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2018, no. 3, pp. 251–260. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2018034338>. (in Russ.).
12. Islam S., Hasan B. *SPE Polymers*, 2024, vol. 6 (1). <https://doi.org/10.1002/pls2.10167>.
13. Wang B., Tabil L., Panigrahi S. *Sci. Eng. Compos. Mater.*, 2008, vol. 15, pp. 43–57. <https://doi.org/10.1515/SECM.2008.15.1.43>.
14. Stamboulis A., Baillie C., Peijs T. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, 2001, vol. 32 (8), pp. 1105–1115. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(01\)00032-X](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(01)00032-X).
15. Bousfield G., Morin S., Jacquet N., Richel A. *Comptes Rendus Chimie*, 2018, vol. 21 (9), pp. 897–906. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.07.001>.
16. Kinstlinger I.S., Yalacki D.R., Miller J.S. *Front. Bioeng. Biotechnol. Conference Abstract: 10th World Biomaterials Congress*, 2016. <https://doi.org/10.3389/conf.FBIOE.2016.01.00491>.
17. Mulligan A., Kelly P., Es-haghi S.S., Cheng P., Hubbard A.M., Slavny K., Lamm M.E., Wasti S. *RSC Applied Interfaces*, 2026, vol. 3 (2), pp. 458–474. <https://doi.org/10.1039/D5LF00342C>.
18. Kornilova N., Bikbulatova A., Koksharov S., Aleeva S., Radchenko O., Nikiforova E. *Coatings*, 2021, vol. 11 (6), 616. <https://doi.org/10.3390/coatings11060616>.

* Corresponding author.

19. Khovanets G.I., Makido O.Y., Kochubey V.V., Medvedevskikh Y.G. *Polym. J.*, 2016, vol. 38 (3), pp. 211–217. <https://doi.org/10.15407/polymerj.38.03.211>.
20. Konuray O., Fernández-Francos X., Ramis X., Serra A. *Polymers*, 2018, vol. 10 (2), 178. <https://doi.org/10.3390/polym10020178>.
21. Terekhov I.V., Chistyakov E.M. *Polymers*, 2022, vol. 14 (1), 87. <https://doi.org/10.3390/polym14010087>.
22. Yerofeyev V.T., Ivlev V.I., Myshkin A.V., Yudin V.A., Yel'chishcheva T.F., Sigachev A.F. *Izvestiya vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti*, 2021, no. 6, pp. 311–319. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_6_311. (in Russ.).
23. Angulu M., Dr. Gusovius H.-J. *Fibers*, 2024, vol. 12 (3), 28. <https://doi.org/10.3390/fib12030028>.
24. Aleyeva S.V., Shipova S.Ye., Zyablov V.A., Kuklina Ye.S., Koksharov S.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2026, no. 1, pp. 302–312. <https://doi.org/10.14258/jcprm.20260117024>. (in Russ.).
25. 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>.
26. 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.).
27. Rukhlyadeva A.P., Polygalina G.V. *Metody opredeleniya gidroliticheskikh fermentov*. [Methods for determination of hydrolytic enzymes]. Moscow, 1981, 288 p. (in Russ.).
28. 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.).
29. Cosgrove D.J., Jarvis M.C. *Front. Plant Sci.*, 2012, vol. 3, 204. <https://doi.org/10.3389/fpls.2012.00204>.
30. Wojtasik W., Kulma A., Dymińska L., Żebrowski J., Szopa J. *BMC Biotechnology*, 2013, vol. 13 (1), 10. <https://doi.org/10.1186/1472-6750-13-10>.
31. Toptunov Ye.A., Sevast'yanova Yu.V. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2021, no. 4, pp. 31–45. <https://doi.org/10.14258/jcprm.2021049186>. (in Russ.).
32. Lepilova O., Aleeva S., Koksharov S., Lepilova E. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2023, vol. 242 (2), 124616. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.124616>.
33. Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O. *Autex Res. J.*, 2015, vol. 15 (3), pp. 215–225. <https://doi.org/10.1515/aut-2015-0003>.
34. Koksharov S.A., Aleyeva S.V., Lepilova O.V. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2021, vol. 65, no. 1, pp. 12–35. <https://doi.org/10.6060/rcj.2021651.2>. (in Russ.).
35. Asgari K., Labbafi M., Khodaiyan F., Hosseini S.S. *Int. J. Biol. Macromol.*, 2020, vol. 152, pp. 1274–1282. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.224>.

Received June 16, 2025

Accepted March 1, 2026

Сведения об авторах

Алеева Светлана Владимировна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры МТСМ, svetlana19750710@gmail.com

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

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

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 MTSM, svetlana19750710@gmail.com

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

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

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