

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ИОНОМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ БИОМЯГЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЛЬНЯНОЙ ОДЕЖДЫ

С.В. Алеева, С.Е. Шипова, Ю.А. Шаммут, Н.Л. Корнилова, С.А. Кокшаров

Светлана Владимировна Алеева (ORCID 0000-0003-4443-8293)*, Светлана Евгеньевна Шипова (ORCID 0000-0002-1893-4456)

Кафедра материаловедения, товароведения, сертификации и метрологии, Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: svetlana19750710@gmail.com*, sveta.aladina@mail.ru

Юлия Анатольевна Шаммут (ORCID 0000-0002-4308-5177), Надежда Львовна Корнилова (ORCID 0000-0002-7270-0757)

НОЦ «Центр компетенций текстильной и легкой промышленности», Ивановский государственный политехнический университет, пр. Шереметевский, 21, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: shammut@yandex.ru, nkorn@mail.ru

Сергей Александрович Кокшаров (ORCID 0000-0002-6944-1459)

ООО Лидертекс, ул. ген. Хлебникова, 12а, оф. 1, Иваново, Российская Федерация, 153035
E-mail: koksharov_do@mail.ru

Льняные материалы обладают многокомпонентным биополимерным составом, что позволяет использовать селективное воздействие разных видов ферментов в процессах их биомодификации. Подбор ферментов обеспечивает регулируемое изменение физико-механических свойств сырья, полуфабрикатов и конечной продукции, а также усиление химической активности волокна во взаимодействии с функциональными реагентами. Цель работы состоит в обосновании технологических подходов к комплексному достижению эффектов понижения избыточной жесткости льняного волокна при повышении его упругости. Исследование направлено на разработку перспективной технологии биомягчения и повышения несминаемости льняных изделий. Воздействие прочно адсорбирующихся целлюлаз с крупными (более 30 нм) размерами глобулы обеспечивает снижение жесткости ткани за счет локализованной деструкции целлюлозных фибрилл в первичной клеточной стенке льняного волокна. Биообработка дополняется нанесением на ткань водных полиуретановых дисперсий. Оценка состояния полиуретанов была проведена с использованием методов дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-Фурье спектроскопии. Анализ физико-механических свойств ткани проведен с использованием стандартных методов текстильного материаловедения. Исследования подтверждают отличие результатов совместного воздействия целлюлаз и полиуретановых иономеров на льняное волокно от эффектов, которые сопровождают традиционные процессы пленкообразования полиуретановой дисперсии на текстильных материалах. Биокатализируемый разрыв гликозидной связи в макромолекулах целлюлозы инициирует взаимодействие между образующимися концевыми звеньями пиранозы в полуацетальной форме и аминогруппами полиуретана. Комбинированная обработка льняной ткани повышает показатели несминаемости в сухом и мокром состоянии волокна в 1,4-1,6 раза в совокупности со снижением величины жесткости при изгибе в 2,2-2,7 раза.

Ключевые слова: льняные материалы, финишная отделка, целлюлаза, водные полиуретановые дисперсии, мягчение, несминаемость

Для цитирования:

Алеева С.В., Шипова С.Е., Шаммут Ю.А., Корнилова Н.Л., Кокшаров С.А. Изучение превращений полиуретановых иономеров в процессе биомягчения материалов льняной одежды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 7. С. 125–137. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7205.

For citation:

Aleeva S.V., Shipova S.E., Shammut Yu.A., Kornilova N.L., Koksharov S.A. Study of polyurethane ionomers transformations in the bio-softening of materials for linen clothing. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 7. P. 125–137. DOI: 10.6060/ivkkt.20256807.7205.

STUDY OF POLYURETHANE IONOMERS TRANSFORMATIONS IN THE BIO-SOFTENING OF MATERIALS FOR LINEN CLOTHING

S.V. Aleeva, S.E. Shipova, Yu.A. Shammut, N.L. Kornilova, S.A. Koksharov

Svetlana V. Aleeva (ORCID 0000-0003-4443-8293), Svetlana E. Shipova (ORCID 0000-0002-1893-4456)
Department of Materials Science, Commodity Science, Certification and Metrology, Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: svetlana19750710@gmail.com*, sveta.aladina@mail.ru

Yulia A. Shammut (ORCID 0000-0002-4308-5177), Nadezhda L. Kornilova (ORCID 0000-0002-7270-0757)
Scientific and Educational Center "Textile and Light Industry Competence Center", Ivanovo State Polytechnic University, Sheremetevskiy ave., 21, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: shammut@yandex.ru, nkorn@mail.ru

Sergey A. Koksharov (ORCID 0000-0002-6944-1459)
Leadertex LLC, General Khlebnikov st., 12a, office 1, Ivanovo, 153035, Russia
E-mail: koksharov_do@mail.ru

Linen materials have a multicomponent biopolymer composition, which makes it possible to use the selective action of different types of enzymes in the processes of their biomodification. The selection of enzymes provides a controlled change in the physical and mechanical properties of raw materials, semi-finished products and final products, as well as an increase in the chemical activity of the fiber in interaction with functional reagents. The purpose of the work is to substantiate technological approaches to comprehensively achieve the effects of reducing excessive stiffness of flax fiber while increasing its elasticity. The research is aimed at developing a promising technology for bio-softening and increasing the resistance of linen products to creasing. The use of strongly adsorbed cellulases with large (more than 30 nm) globule sizes reduces of tissue stiffness due to localized destruction of cellulose fibrils in the primary cell wall of flax fiber. The bio-treatment is complemented by the application of aqueous polyurethane dispersions to the fabric. The assessment of the polyurethane condition was carried out using the methods of differential scanning calorimetry and FT-IR spectroscopy. The analysis of the physical and mechanical properties of the fabric was carried out using standard methods of textile materials science. The studies confirm the difference between the results of the combined effect of cellulases and polyurethane ionomers on linen fiber from the effects that accompany the traditional processes of film formation of polyurethane dispersion on textile materials. The biocatalyzed rupture of the glycoside bond in cellulose macromolecules initiates the interaction between the resulting pyranose end links in semi-acetal form and the amino groups of polyurethane. The combined processing of linen fabric increases the crease resistance in the dry and wet state of the fiber by 1.4-1.6 times, combined with a decrease in bending stiffness by 2.2-2.7 times.

Keywords: linen materials, finishing, cellulase treatment, waterborne polyurethane, softening, crease resistance

Совершенствование и широкое применение энзимных технологий получения и переработки натуральных волокон рассматривается специалистами как важный инструмент устойчивого экономического развития [1, 2]. Многокомпонентный

биополимерный состав льняных материалов предопределяет большие возможности для использования селективного воздействия ферментов разной субстратной активности в процессах их модификации. Наблюдаемое в последние годы усиление вни-

мания исследователей к данной тематике обусловлено, прежде всего, актуальными вопросами применения льноволокнистых наполнителей в индустрии композитов [3-5]. В этом случае традиционные для текстильного производства методы получения волокнистого сырья, основанные на естественных биотехнологиях обработки льносоломы методами лугового расстила или тепловой мочки, считаются малопригодными в связи с неконтролируемым повреждением компонентов волокна наряду с целевым ослаблением межфазного контакта лубяных пучков с растительными тканями стебля [6]. Поиск исследователей направлен на сопоставление эффективности действия разных видов пектиндеструктурирующих ферментов [7, 8], на обоснование целесообразности комбинированного их применения с ферментами, способными катализировать деполимеризацию различающихся своим строением гемицеллюлозных соединений [9-11], либо разрушение макромолекул лигнина [12-14]. Подбор ферментов обеспечивает регулируемое изменение структурных параметров и физико-механических свойств выделяемых волокон, улучшает их адгезию к полимерному связующему.

В текстильном производстве оптимизация условий биодеструкции нецеллюлозных компонентов направлена на одновременное повышение тонины и прочности пряжи [15, 16], на обеспечение необходимой степени белизны без применения неэкологичных хлорсодержащих окислителей [17, 18], на получение высококачественной окраски [19, 20], в том числе за счет участия биомодифицированного волокна в синтезе пигмента [21]. Избирательное воздействие на полимерные спутники льняной целлюлозы позволяет регулируемо изменять доступность и активность реакционных центров для сорбционных взаимодействий с веществами разной химической природы, в том числе с неполярными соединениями [22, 23].

Вместе с тем, как в производстве текстильной и швейной продукции, так и в энзимных технологиях получения лубоволокнистых наполнителей для композитов существует практика непосредственного биокатализируемого воздействия на основной волокнообразующий полимер [19, 24-26]. Наряду с целевыми эффектами улучшения межфазной адгезии после предобработки армирующих волокон целлюлазами или повышения яркости окрасок и показателей тактильного комфорта текстильных изделий отмечаются значительные потери механической прочности. Выявленные негативные последствия не случайны, поскольку ос-

новной сферой применения целлюлазных ферментных препаратов является конверсия растительного сырья для получения биоэтанола и других ценных низкомолекулярных продуктов [27].

Специалисты отмечают, что поиск эффективных биотехнологических решений возможен при условии углубленного понимания анатомии растительного сырья, функциональной роли и взаимосвязи всех компонентов биополимерной матрицы [28]. Нам удалось показать, что существенное снижение прочностных показателей вызывает деструкция макрофибрилл целлюлозы исключительно в глубине вторичной клеточной стенки льняного волокна [29]. При этом пространственно локализованное нарушение целостности фибриллярного каркаса первичной клеточной стенки волокна способствует 3-4-кратному снижению жесткости льняных тканей на изгиб при максимальном понижении величины разрывной нагрузки не более 15%. Для регулирования структурного воздействия целлюлазных препаратов предлагается руководствоваться параметрами прочности адсорбционного связывания ферментов на твердофазном субстрате и размера их молекулы [30]. В частности, при проведении биообработки льняных материалов в большом объеме раствора, обеспечивающем набухание волокна и увеличение диаметра мезопоровых пространств с 15-20 нм до 30-35 нм, предпочтительно использовать целлюлазы с размером глобулы более 30 нм и с уровнем адсорбционного связывания более 50%. Реализация метода в условиях швейного предприятия позволяет регулируемо понижать жесткость отдельных деталей и узлов изделия, обеспечивая тем самым улучшение формуемости материалов одежды и возможность создания моделей разных объемно-силуэтных решений [31]. Однако отмечается, что умягчающая обработка не устраняет низкую устойчивость льняных изделий к действию сминающих нагрузок.

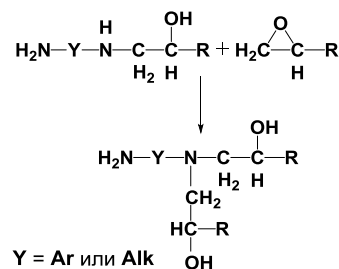
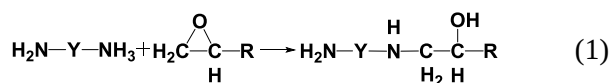
Снижение упругости волокна после прохождения многостадийных химических обработок при подготовке его к прядению и беления ткани связано с удалением из межфибриллярного матрикса клеточной стенки гемицеллюлозных соединений. Их разветвленное строение обеспечивает возможность продольного смещения макромолекул без нарушения взаимодействий между боковыми ответвлениями с возвращением в исходное состояние после снятия внешней нагрузки. Это позволяет называть гемицеллюлозы «мышцами» растений [32], которые помогают любой травинке выпрямиться после кратковременного воздействия порыва ветра или, к примеру, ноги человека.

Повышению упругости волокна может способствовать формирование гибких сшивок между свободными от гемицеллюлоз поверхностными участками микрофибрилл целлюлозы. Проводимое в данной работе обоснование путей повышения несминаемости льняной одежды имеет не только узко прикладное значение, но также является этапом в разработке общей методологии улучшения усталостных характеристик полимерных композитов путем преодоления низких упругих свойств натуральных армирующих наполнителей за счет инициирования взаимодействий с маловязким полимерным связующим.

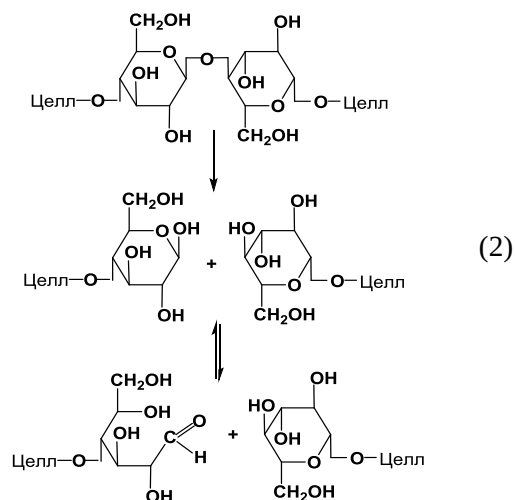
В привязке к задачам швейного производства мы исследуем возможность повышения несминаемости льняных тканей с применением водных дисперсий полиуретана (ПУ). Предпосылкой является широкий опыт использования отечественных ПУ-иономеров в качестве связующего в процессах крашения и печати тканей пигментными красителями [33, 34]. Важно, что нанесение ПУ-дисперсии, как и обработка ферментом с последующей его термоинактивацией, не требуют промывки и могут быть реализованы в условиях швейного предприятия, не имеющего производственных стоков.

Нами учтены сравнительные результаты использования отечественных стиролметакриловых и уретановых полимеров в процессах заключительной отделки хлопчатобумажных тканей [35]. ПУ-дисперсии Аквапол 10, 11, 12 и 21 не вошли в число препаратов, рекомендуемых для малосминаемой отделки, несмотря на выявленные тенденции к увеличению угла раскрытия складки по сравнению с необработанной тканью. Их применение рекомендовано для придания изделиям наполненного грифа и снижения усадки. Полученные результаты закономерны, поскольку для достижения высокого уровня несминаемости недостаточно пленкообразующей способности препаратов Аквапол и требуется их сшивка с макромолекулами целлюлозы.

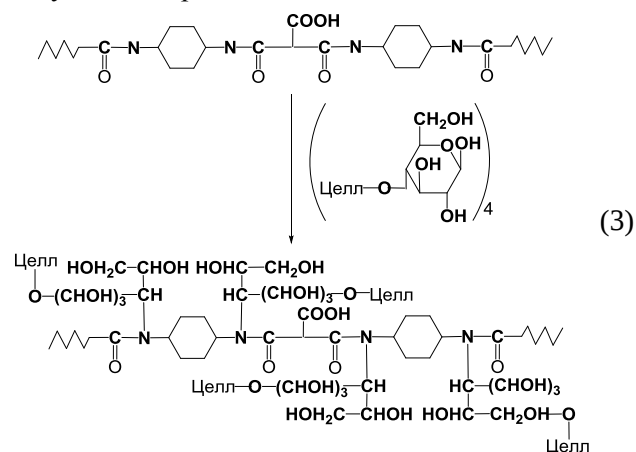
Известно, что ПУ-дисперсии способны образовывать сшитые пространственные сетки при использовании в качестве сшивающих агентов моно-, ди- и триглицидиловых эфиров [36]. Сшивка происходит в результате активируемых в интервале температур 40-150 °С взаимодействий эпоксидной группы как с первичными, так и с вторичными аминами молекулы ПУ:



Нами сделано предположение, что активатором ПУ-дисперсии может стать полуацетальная форма концевых пиранозных звеньев, образующихся в результате ферментативного гидролиза макромолекул целлюлозы:



Локализованное воздействие прочно адсорбирующихся целлюлаз, осуществляемое по механизму множественной атаки без разрыва связи целлюлозосвязывающего домена с субстратом [37], обуславливает сгруппированное расположение образующихся концевых гетероциклов в полуацетальной форме. Поскольку в каждой молекуле ПУ-иономеров имеется несколько (не менее 4) вторичных аминогрупп, их взаимодействие с фрагментами деградировавшей целлюлозы можно представить следующим образом:



Цель проведенного исследования состояла в экспериментальной проверке предполагаемого механизма взаимодействий ПУ-иономеров с льняной целлюлозой в условиях обработки ткани целлюлолитическими ферментами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основными объектами исследования являются водные ПУ-дисперсии анионного типа (ООО «НПП «Макромер» им. В.С. Лебедева» (г. Владимир): Аквапол 11 (**A11**) ТУ 2251-052-10488057-2010, масса сухого вещества 42%; Аквапол 12 (**A12**) ТУ 2251-061-10488057-2011, масса сухого вещества 32%.

В работе использована отбеленная льняная ткань полотняного переплетения с поверхностной плотностью 74 г/м² без умягчающей отделки.

Для умягчающей обработки льняных образцов в соответствии с рекомендациями [30, 31] использовали целлюлазный препарат, характеризующийся величиной равновесного сорбционного связывания на микрокристаллической целлюлозе 65% (константа адсорбции Генри 0,44 л/г) и 90%-ным содержанием глобул с размером более 30 нм. Уровень общей целлюлазной активности технологического раствора, контролируемый в соответствии с ГОСТ 31662-2012, при величине pH 5,5 составлял 26 ед./мл. Ферментативную обработку осуществляли в лабораторном аппарате автоклавного типа с реверсивной циркуляцией раствора при температуре 45 °С и величине жидкостного модуля 20. По истечении 30 мин в раствор добавляли ПУ-дисперсию в количестве, обеспечивающем концентрацию **A11** – 6 г/л или **A12** – 5 г/л. Обработку продолжали в течение 10 мин. После центрифугирования льняных материалов для удаления избытка влаги часть образцов (для проведения ДСК-анализа) сушили только на воздухе, остальные подвергали обработке на термопрессе Japsew SR-600 при 170 °С в течение 3 мин.

Пленочные образцы ПУ-препаратов получали методом отливки дисперсии на тефлоновых шаблонах, подсушивания на воздухе в течение 10 ч и последующей вакуумной сушки при 30 °С (глубина вакуума 3 мПа).

Термический анализ ПУ-препаратов и обработанных льноволокнистых материалов осуществляли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре DSC 204 F1 Phoenix с μ -сенсором.

Колебательные спектры исследуемых полимерных и льноволокнистых образцов получали на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex 80v.

Для анализа технологических свойств ткани использовали стандартные методы текстильного материаловедения: жесткость при изгибе – консольный метод, прибор ПТ-2 (ГОСТ 10550-93); разрывная нагрузка – метод одноосного растяжения, разрывная машина РМ-30 (ГОСТ 3813-72); несминаемость – метод ориентированного смятия, прибор СМТ (ГОСТ 19204-73). Формуемость льняных образцов определяли по их способности облегать сферическую поверхность без образования складок и заминов в соответствии с описанием [38].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 сопоставлены результаты анализа термического поведения ПУ-иономеров в индивидуальных образцах, а также при нанесении дисперсий на исходную или биомодифицируемую льняную ткань.

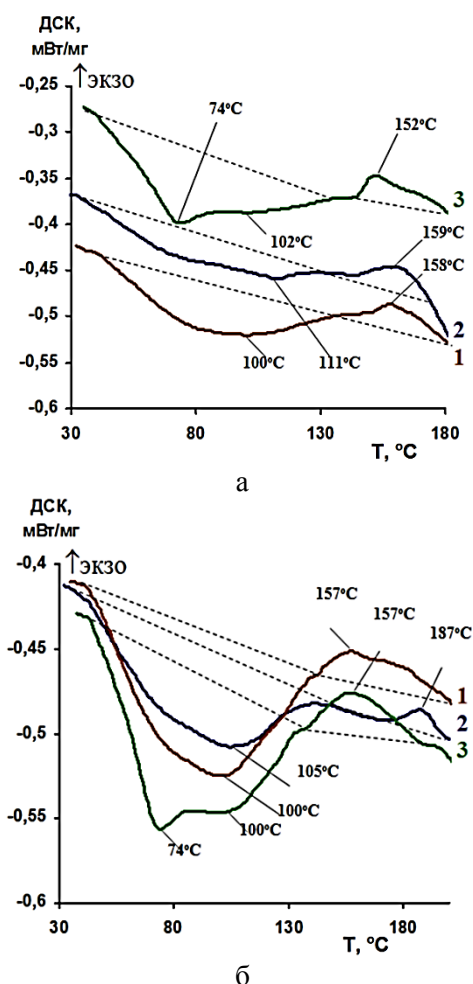
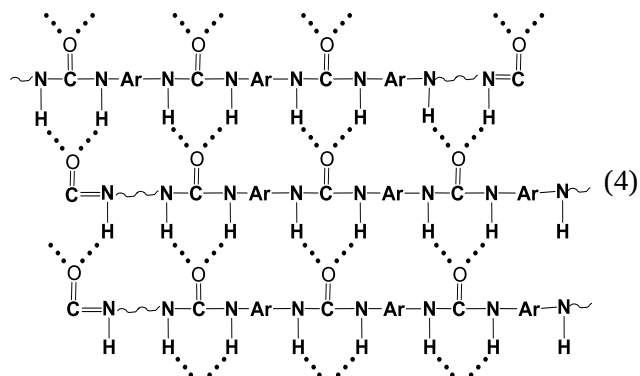


Рис. 1. ДСК-анализ превращений препаратов а) A11 и б) A12: 1 – индивидуальные образцы, 2 – на льняном волокне, 3 – после нанесения на ткань вместе с целлюлазой

Fig. 1. DSC analysis of drug transformations а) Aquapol 11 and б) Aquapol 12: 1 – individual samples, 2 – on linen fiber, 3 – after application to the fabric together with cellulase

В условиях нагрева с заданной скоростью оба препарата (кривые 1) ведут себя примерно одинаково. Пленкообразование ПУ-дисперсий, как известно, является трехстадийным процессом. Первая стадия – концентрирование и гелеобразование – прошла при получении испытуемых образцов. Вторая стадия – сжатие геля – происходит с потреблением тепла. Максимум эндотермического пика на обеих кривых попадает на 100 °С.

На третьей стадии происходит слияние частиц, устранение межфазных границ и образование монолитной пленки (отверждение). В основе этих процессов лежит образование плотной сетки водородных связей между амидными ($-\text{CONH}-$), уретановыми ($-\text{COONH}-$) и мочевиными ($-\text{NHCO}-\text{NH}-$) группами в жестких блоках прилегающих друг к другу полимерных цепей:



Процесс сопровождается выделением тепла. Максимумы экзо-пиков на кр. 1 обоих препаратов имеют также одинаковое значение 157-158 °С.

При нанесении ПУ-дисперсий на ткань (кр. 2) вид ДСК-грамм принципиально не меняется, что свидетельствует об автономности их дислокации на поверхности волокна. При этом процесс пленкообразования несколько затрудняется: эндо-пики сжатия геля смещаются на 5-11 °С в область повышенных температур; температура экзо-пика отверждения наиболее существенно (на 30 °С) возрастает в случае **A12**. По-видимому, это связано с алифатической природой данного препарата, что обуславливает большую склонность его молекул к образованию Н-связей с целлюлозой. Молекулы **A11**, полученного с применением ароматического диизоцианата, менее активно взаимодействуют с целлюлозой и сохраняют склонность к самоассоциации.

Принципиальные изменения в системе наблюдаются в присутствии ферментного препарата (кр. 3), катализирующего деструкцию целлюлозных микрофибрилл в периферийном слое волокна на стадии получения испытуемых образцов.

Действие фермента прекращается лишь в результате термической инактивации при температуре выше 80 °С. При этом нагрев инициирует показанный на схеме (2) цикло-оксо-таутомерный переход в концевых полуацетальных звеньях целлоолигосахаридов [39]. Оба ПУ-препарата одинаково реагируют на возникновение в системе реакционно способных группировок появлением нового эндопика с максимумом при 74 °С. При этом часть молекул ПУ-дисперсий, не взаимодействующая с целлоолигосахаридами, сохраняет температурные характеристики изменения их фазового состояния.

Для выяснения природы химических взаимодействий, протекающих в системах, проведен анализ колебательных спектров полимерных композиций и модифицируемых льноволокнистых материалов. На рис. 2 приведены спектры образцов ПУ-дисперсий. С целью удобства маркировки характеристических полос спектр разделен на две части с использованием увеличенного масштаба в правой части, называемой диапазоном «отпечатков пальцев».

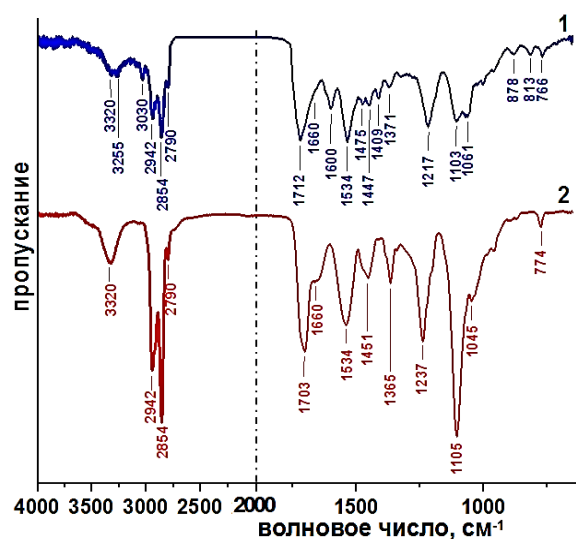


Рис. 2. ИК-спектры пленок, высушенных при комнатной температуре: 1 – **A11**; 2 – **A12**

Fig. 2. IR spectra of films dried at room temperature: 1 – Aquapol 11; 2 – Aquapol 12

Важно, что в спектрах не фиксируется поглощение в области 2270 cm^{-1} . Это означает, что все изоцианатные группы $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ были израсходованы в ходе реакции синтеза ПУ-иономеров. Нормирование спектров не проводили, поскольку оценка содержания отдельных видов группировок не требовалась. В связи с этим характеристика спектров проведена на качественном уровне по наличию полос поглощения, формируемых колеба-

ниями в межатомных связях основных разновидностей функциональных группировок в молекуле ПУ-иономеров анионного типа. Идентификация полос поглощения, отмеченных выносками на рис. 2, представлена в табл. 1. Представленная характеристика полос совпадает с литературными данными, например [40].

Наиболее сильные полосы поглощения, которые могут быть обнаружены и в спектрах льняного волокна, обработанного ПУ-дисперсиями, являются пики симметричных $\nu_{\text{S(C-H)}}$ и асимметричных $\nu_{\text{as(C-H)}}$ валентных колебаний в углеводородных радикалах полиэфирных блоков при 2854 и 2942 см^{-1} , а также пики валентных колебаний $\nu_{\text{(C-O)}}$ в эфирных группировках С-О-С полигликоля при 1103-1105 см^{-1} и 1061-1045 см^{-1} . Сильные полосы формируются валентными колебаниями $\nu_{\text{(C-N)}}$ и $\nu_{\text{(C=O)}}$ в уретановой группе -COONH- в области 1703-1712 см^{-1} , а также валентными колебаниями $\nu_{\text{(C-O)}}$ углерод-кислородной связи в сложноэфирных группах -CO-O- при 1217-1237 см^{-1} .

Таблица 1

Полосы поглощения на ИК спектрах препаратов A11 и A12

Table 1. Absorption bands on the IR spectra of Aquapol 11 and Aquapol 12

К, см^{-1}		Тип колебаний	Группировка
A11	A12		
3320	3320	$\nu_{\text{(N-H)}}$; $\nu_{\text{(O-H)}}$	-CONH-; -COONH-
3255	—	$\nu_{\text{(N-H)}}$	Ar(R)N-H
3030	—	$\nu_{\text{(C-H)}}$	Ar
2942	2942	$\nu_{\text{as(C-H)}}$	-CH ₂ - (Alk)
2854	2854	$\nu_{\text{S(C-H)}}$	-CH ₂ - (Alk)
2790	2790	$\nu_{\text{as(C-H)}}$	N-CH ₂ -R
1712	1703	$\nu_{\text{(C-N)}}$	-COONH-
1660	1660	$\nu_{\text{(C-N)}}$	-NHCO-NH-
1600	—	$\nu_{\text{(C-C)}}$	Ar
1534	1534	$\delta_{\text{(N-H)}}$	R ₂ N-H (ассоциированная)
1475	—	$\nu_{\text{(C-C)}}$	Ar
1447	1451	$\delta_{\text{(O-H)}}$	R-COO-H
1409	—	$\delta_{\text{(N-H)}}$	Ar-NH-CO
1371	1365	$\nu_{\text{S(C-O)}}$	R-COO ⁻
1217	1237	$\nu_{\text{(C-O)}}$	-CO-O-
1103	1105	$\nu_{\text{(C-O)}}$	С-О-С полигликоля
1061	1045	$\nu_{\text{(C-O)}}$	-COONH-
878	—	$\delta_{\text{(C-H)}}$	Ar
813	—	$\delta_{\text{(C-H)}}$	Ar
766	774	$\delta_{\text{(N-H)}}$; $\nu_{\text{(C-O)}}$	-CONH-

В спектрах можно проследить основные отличия A11, синтезированного с использованием по-

литетраметилэфиригликоля и ароматического диизоцианата. Характеристическими полосами бензольного кольца, отсутствующими в спектре A12, являются (в порядке убыви интенсивности):

- скелетные колебания ароматических звеньев $\nu_{\text{(C-C)}}$ при 1600 и 1475 см^{-1} ;

- валентные $\nu_{\text{(N-H)}}$ и деформационные $\delta_{\text{(N-H)}}$ колебания вторичного ароматического амина при 3255 и 1409 см^{-1} соответственно;

- деформационные колебания $\delta_{\text{(C-H)}}$ в бензольном кольце при 878 и 813 см^{-1} .

Вместе с тем, общим для каждого из ПУ-иономеров является наличие полос симметричных валентных колебаний $\nu_{\text{S(C-O)}}$ при 1365-1371 см^{-1} и деформационных колебаний $\delta_{\text{(O-H)}}$ при 1447-1451 см^{-1} в карбоксильных группах, которые обеспечивают водорастворимость ПУ-дисперсии.

Участие аминокрупп во взаимодействиях с целлюлозой льняного волокна можно проследить по полосам деформационных колебаний $\delta_{\text{(N-H)}}$ ассоциированных аминов при 1534 см^{-1} и вторичного ароматического амина при 1409 см^{-1} , а также валентных $\nu_{\text{(N-H)}}$ и деформационных $\delta_{\text{(N-H)}}$ колебаний вторичных алифатических аминов соответственно при 3320 и 774 см^{-1} .

При получении экспериментальных образцов льняной ткани опытным путем определено, что присутствие ПУ-препарата на волокне надежно фиксируется на ИК спектрах при нанесении 5 мас.% полимера в расчете на сухое вещество (см. рис. 3). Идентификация характеристических полос сложной биополимерной системы льняного волокна проведена нами в предыдущем сообщении [14].

После комбинированной обработки в спектре льняного волокна идентифицируются дополнительно появляющиеся полосы асимметричных валентных колебаний $\nu_{\text{as(C-H)}}$ в углеводородных радикалах полимера при 2942 см^{-1} и валентных колебаний $\nu_{\text{(C-O)}}$ в углерод-кислородной связи сложноэфирных групп при 1217-1237 см^{-1} , а также валентных колебаний $\nu_{\text{(C-O)}}$ в эфирных группировках С-О-С при 1103-1105 и 1061-1045 см^{-1} . Неизменность положения этих полос свидетельствует, что эти группировки полимера непосредственного участия во взаимодействии с целлюлозой не принимают.

Рядом с полосами колебаний $\nu_{\text{(C-H)}}$ в альдегидных группировках редуцирующих звеньев целлюлозы при 2830 и 2720 см^{-1} регистрируются полосы симметричных валентных колебаний $\nu_{\text{S(C-H)}}$ в группировках -CH₂- и асимметричных колебаний $\nu_{\text{as(C-H)}}$ метильной группы, соединенной с атомом азота, при 2854 и 2790 см^{-1} соответственно. А ря-

дом с полосой скелетных колебаний $\nu_{(C-C)}$ бензольного кольца льняного лигнина при 1430 см^{-1} появляется более интенсивная полоса деформационных колебаний $\delta_{(O-H)}$ карбоксильных групп ПУ-дисперсии при $1447\text{--}1451\text{ см}^{-1}$.

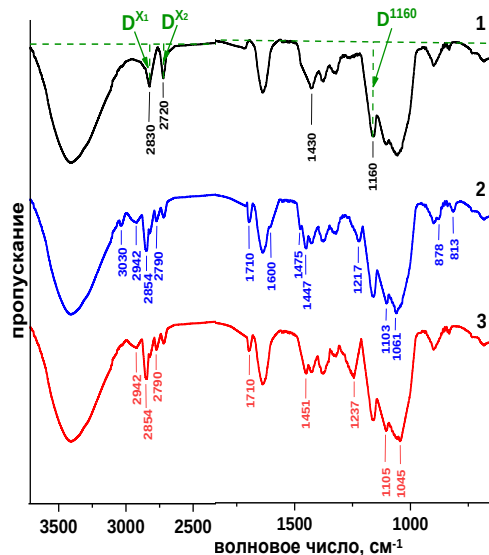


Рис. 3. ИК спектры льняной ткани: 1 – после биомодификации; 2 и 3 – биомодификация с нанесением препаратов **A11** или **A12**

Fig. 3. IR spectra of linen fabric: 1 – after biomodification; 2 and 3 – biomodification with the application of Aquapol 11 or Aquapol 12

На кривой 2 достоверно регистрируются указанные в табл. 1 колебания связей ароматического фрагмента **A11** при 1600 и 1475 см^{-1} , а также менее интенсивные полосы при 3030 , 878 и 813 см^{-1} . Следовательно, практически вся совокупность характеристических полос ПУ-препаратов проявляется в спектрах льняного волокна, подвергнутого комбинированному биохимическому воздействию. Исключение составляют лишь полосы, которые в табл. 1 были отнесены к колебаниям вторичных аминов. Можно было бы предположить, что в фоновом поглощении происходит маскировка слабых полос валентных колебаний $\delta_{(N-H)}$ и $\nu_{(N-H)}$ в амидной и уретановой группах при $774\text{--}776$ и 3320 см^{-1} . Вместе с тем отсутствие сильных полос деформационных колебаний $\delta_{(N-H)}$ при 1534 и 1409 см^{-1} невозможно объяснить чем-либо другим, кроме участия этих групп в химических взаимодействиях с целлюлозой.

В дополнение к регистрации изменений, привносимых в спектр волокна колебаниями в межатомных связях ПУ-препаратов, проведена количественная оценка интенсивности поглощения полос 2830 и 2720 см^{-1} , формируемых валентными колебаниями $\nu_{(C-H)}$ в образующихся по реакции (2)

концевых альдегидных группах деструктированной целлюлозы. В качестве внутреннего стандарта использовали полосу скелетных колебаний $\nu_{(C-C)}$ в пиранозном кольце при 1160 см^{-1} . На рис. 3 штриховыми линиями показаны вспомогательные построения для определения значений оптической плотности в максимумах анализируемых полос D^x и внутреннего стандарта D^{1160} с учетом базисной линии, соединяющей точки минимального поглощения и позволяющей исключить влияние изменений фонового поглощения. Значения относительной оптической плотности, определяемой по формуле $dD = D^x/D^{1160}$, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Относительная оптическая плотность dD полос валентных колебаний $\nu_{(C-H)}$ в альдегидных группах целлюлозы на ИК спектрах льняных образцов
Table 2. Relative optical density dD of the valence oscillations $\nu_{(C-H)}$ in aldehyde groups of cellulose on the IR spectra of linen samples

Модификаторы льняной ткани		dD полос поглощения	
целлюлаза	ПУ-дисперсия	2830 см^{-1}	2720 см^{-1}
–	–	0,13	0,09
+	–	0,44	0,35
+	A11	0,15	0,10
+	A12	0,14	0,09

Сравнение с результатами анализа ИК спектра исходной льняной ткани (на рис. 3 не показан) демонстрирует, что после ферментативной умягчающей обработки происходит образование дополнительного количества концевых альдегидных групп в ходе гидролиза макромолекул целлюлозы по реакции (2). Это выражается в повышении величины показателя dD контролируемых полос в 3–4 раза относительно результатов, полученных для исходного волокна. В присутствии ПУ-препаратов значения dD снижаются практически до уровня исходной ткани. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что все редуцирующие концевые звенья, образующиеся при ферментативном гидролизе целлюлозы в поверхностном слое льняного волокна, вступают во взаимодействие с ПУ-препаратами. Благодаря сосредоточенному возникновению концевых участков деструктируемых макромолекул целлюлозы в зоне действия прочно адсорбирующихся целлюлаз создаются условия для образования множественных гибких сшивок в структуре целлюлозных микрофибрилл в соответствии со схемой взаимодействия (3).

Практическую значимость инициируемых биохимических превращений в первичной клеточ-

ной стенке льняного волокна демонстрируют представленные в табл. 3 экспериментальные данные изменения жесткости ткани на изгиб (EI), показателей несминаемости в сухом и мокром состоянии (X_C и X_M), а также формуемости ткани (F) и разрывной нагрузки (P).

Таблица 3

Сопоставление свойств неумягченной льняной ткани (ЛТН) и образцов после комбинированной обработки с применением Аквапола 11 (ЛТА11) и Аквапола 12 (ЛТА12)

Tabl. 3. Comparison of properties of non-softened linen fabric (NSLF) and samples after combined treatment using Aquapol 11 (LFA11) and Aquapol 12 (LFA12)

Ткань	Группа нитей	EI , мН·см ²	X_C , %	X_M , %	F , %	P , Н
ЛТН	основа	21,6	30,4	34,2	17,8	348
	уток	25,8	26,9	38,6	16,4	510
ЛТА11	основа	9,9	41,7	45,4	23,9	441
	уток	10,9	39,2	45,6	22,3	564
ЛТА12	основа	9,1	45,6	51,9	26,4	426
	уток	9,7	43,3	53,9	25,8	559

Полученные результаты подтверждают успешное решение задач комбинированной обработки. Вместе с тем закрепление ПУ-дисперсии в периферийном слое льняных волокон несколько понижает эффективность ферментативного мягчения. Вместо 3-4-кратного снижения показателя EI при индивидуальном воздействии целлюлазного препарата [29, 30] в присутствии **A12** жесткость снижается в 2,4-2,7 раза относительно уровня базового образца. В присутствии **A11** величина EI уменьшается только в 2,2-2,3 раза, по-видимому, в этом проявляется отмеченная выше более выраженная склонность к самоассоциации ПУ-препарата с ароматическим диизоцианатом. Тем не менее, достигаемый эффект умягчения ткани следует признать значимым с возможным его усилением при оптимизации условий обработки.

Оценку изменения упругих свойств льняного материала необходимо проводить с учетом требований к качеству льняных одежных тканей с несминаемой отделкой согласно ГОСТ 15968–2014. Величина показателя X_C для малосминаемой отделки должна составлять не менее 42%. Для отделки «лёгкое глажение» требуемый уровень показателя X_M составляет не менее 45%. Как следует из представленных в табл. 3 данных, комбинированная обработка с использованием **A12** полностью удовлетворяет требуемым качественным показателям. Уровень несминаемости в сухом состоянии повышен в 1,5-1,6 раза, в мокром состоянии – в 1,4-

1,5 раза. Применение **A11** позволяет достичь нормативного требования только для отделки «лёгкое глажение». Прирост показателя X_C в 1,37-1,46 раза оказался недостаточен для соответствия уровню малосминаемой отделки. Вместе с тем фиксируемый дефицит 0,5-3% в величине показателя X_C , по-видимому, также может быть ликвидирован при подработке технологических параметров обработки.

Для получения объемной формы швейных изделий из плоских деталей кроя очень значительным является повышение пластичности льняной ткани. Причем, возрастание величины F в 1,5-1,6 раза после обработки с применением **A12** практически соответствует максимальному уровню прироста показателя в расширенной серии испытаний технологии биомягчения блузочно-плательных льняных тканей [31], а увеличение F в 1,3-1,4 раза в присутствии **A11** не выходит за нижнюю границу статистических данных. Следовательно, образующиеся межцепные ПУ-сшивки в структуре льняного волокна обладают достаточной гибкостью и не снижают эффективность повышения пластичности материала в результате ферментативного воздействия.

Фиксируемое возрастание механической прочности ткани в 1,1-1,3 раза свидетельствует о полной компенсации деструктирующего влияния целлюлаз. Результат можно признать ожидаемым для вариантов отделки ткани термопластичными латексами. Причем препарат **A11**, более склонный к частичной самоассоциации, дает более существенный прирост показателя P . Полученный запас прочности является хорошей предпосылкой для усиления ферментативного воздействия, прежде всего, с целью выхода на необходимый уровень несминаемости модифицированных льняных тканей.

ВЫВОДЫ

По совокупности согласующихся результатов независимых исследований с использованием методов ДСК-анализа, ИК-Фурье спектроскопии и оценки совокупности физико-механических свойств льняной ткани подтверждено иницирующее влияние биокатализируемой деструкции макромолекул целлюлозы на протекание химического взаимодействия с полиуретановыми препаратами Аквапол 11 и Аквапол 12.

Сопоставление ДСК-грамм ПУ-дисперсий в индивидуальных образцах, в композиции с волокном отбеленной льняной ткани, а также при их нанесении на ткань в процессе модификации целлюлолитическим биопрепаратом выявлены автономность протекания процесса пленкообразования на исходном тек-

стильном материале и появление нового эндотермического пика при 74 °С, отражающего развитие в биомодифицированном образце химических превращений.

Сопоставление ИК спектров биомодифицированного льняного волокна и образцов, подвергнутых биомодификации в присутствии ПУ-дисперсий, проведено путем выявления характеристических полос используемых препаратов Аквапол, различающихся алифатическим или ароматическим строением изоцианатного фрагмента, и их идентификации в сложной суперпозиции колебательных спектров льняных материалов, подвергнутых комбинированному биохимическому воздействию. Наряду с выявлением неизменного положения ряда характеристических полос, отражающего безучастность соответствующих группировок во взаимодействии с целлюлозой, обнаружено отсутствие полос, формируемых колебаниями вторичным аминогрупп в ПУ-иономерах. Фиксируемое при этом снижение в 3-4 раза интенсивности поглощения полос валентных колебаний концевых альдегидных групп, образующихся в результате ферментативного гидролиза макромолекул целлюлозы, свидетельствует о правомочности предполагаемого механизма взаимодействий с участием полуацетальной формы концевых пиранозных звеньев биодеструктурированной целлюлозы.

Подтверждено комплексное улучшение технологических свойств льняной ткани при проведении комбинированной биомодификации в присут-

ствии Акваполов 11 и 12, обеспечивающей понижение уровня жесткости при изгибе в 2,2-2,7 раза, повышение показателей несминаемости в сухом и мокром состоянии в 1,4-1,6 раза, возрастание в 1,3-1,6 раза показателя формуемости ткани при полной компенсации деструктурирующего влияния целлюлаз на прочностные показатели и дополнительном повышении разрывной нагрузки на 10-30%.

БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00078, <https://rscf.ru/project/25-29-00078/>.

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

The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation N 25-29-00078, <https://rscf.ru/project/25-29-00078/>.

The instrument base of the Center for Collective Use of Scientific Equipment "Upper Volga Regional Center for Physical and Chemical Research" was used in the work.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shahid M., Mohammad F., Chen G., Tang R.-C., Xing T.** Enzymatic processing of natural fibres: White biotechnology for sustainable development. *Green Chem.* 2016. V. 18. N 8. P. 2256-2281. DOI: 10.1039/C6GC00201C.
2. **Rahman M., Billah M., Hack-Polay D., Alam A.** The use of biotechnologies in textile processing and environmental sustainability: An emerging market context. *Technol. Forecast. Soc. Change.* 2020. V. 159. 120204. DOI: 10.1016/j.techfore.2020.120204.
3. **More A.** Flax fiber-based polymer composites: a review. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2021. V. 5. N 3. P. 1-20. DOI: 10.1007/s42114-021-00246-9.
4. **Латыпова А.Р., Баранников М.В.** Синтез полианилина, полифенилендиамина, политолуидина и текстильных композиционных материалов на их основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 105-112. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6458.
5. **Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т.** Полимерные биокмпозиты на основе агроотходов: Часть I. Источник, классификация, химический состав и методы обработки лигноцеллюлозных природных волокон. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 4. С. 4-14. DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6293.

REFERENCES

1. **Shahid M., Mohammad F., Chen G., Tang R.-C., Xing T.** Enzymatic processing of natural fibres: White biotechnology for sustainable development. *Green Chem.* 2016. V. 18. N 8. P. 2256-2281. DOI: 10.1039/C6GC00201C.
2. **Rahman M., Billah M., Hack-Polay D., Alam A.** The use of biotechnologies in textile processing and environmental sustainability: An emerging market context. *Technol. Forecast. Soc. Change.* 2020. V. 159. 120204. DOI: 10.1016/j.techfore.2020.120204.
3. **More A.** Flax fiber-based polymer composites: a review. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* 2021. V. 5. N 3. P. 1-20. DOI: 10.1007/s42114-021-00246-9.
4. **Latypova A.R., Barannikov M.V.** Syntesis of polyaniline, polyphenylenediamine, polytoluidine and textile composite materials on their basis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 105-112 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6458.
5. **Arzumanova N.B., Kachramanov N.T.** Polymer biocomposite based on agro waste: Part I. Source, classification, chemical composition and treatment metods of lignocellulosic natural fibers. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 4. P. 4-14 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216404.6293.

6. **Singhal A., Jin J., Banu M., Taub A.** Effect of enzyme retting conditions on bast bundle differentiation and mechanical properties of flax technical fibers. *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 205. 117478. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117478.
7. **De Prez J., van Vuure A.W., Ivens J., Aerts G., Van de Voorde I.** Effect of enzymatic treatment of flax on chemical composition and the extent of fiber separation. *BioRes.* 2019. V. 14. N 2. P. 3012-3030. DOI: 10.15376/biores.14.2.3012-3030.
8. **Kaur D., Sharma V., Joshi A., Batra N., Ramniwas S., Sharma A.** Pectinases as promising green biocatalysts having broad-spectrum applications: Recent trends, scope and relevance. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 2023. V. 70. N 8. P. 1663-1668. DOI: 10.1002/bab.2464.
9. **De Prez J., van Vuure A.W., Ivens J., Aerts G., Van de Voorde I.** Flax treatment with strategic enzyme combinations: Effect on fiber fineness and mechanical properties of composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2020. V. 39. P. 231-245. DOI: 10.1177/0731684419884645.
10. **Zhao D., Liu P., Pan C., Du R., Ping W., Ge J.** Flax retting by degumming composite enzyme produced by *Bacillus licheniformis* HDYM-04 and effect on fiber properties. *J. Text. Inst.* 2017. V. 108. P. 507-510. DOI: 10.1080/00405000.2016.1171482.
11. **Zhao D., Pan C., Ping W., Ge J.** Degumming crude enzyme produced by *Bacillus cereus* HDYM-02 and its application in flax retting. *BioRes.* 2018. V. 13. N 3. P. 5213-5224. DOI: 10.15376/biores.13.3.5213-5224.
12. **Nasir M., Hashim R., Sulaiman O., Nordin N., Lamaming J., Asim M.** Laccase, an emerging tool to fabricate green composites: A review. *BioRes.* 2015. V. 10. N 3. P. 6262-6284. DOI: 10.15376/biores.10.3.Nasir.
13. **Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.** Chemical transformations of flax shive lignin under the action fermentation products of polysaccharides. *J. Appl. Spectr.* 2021. V. 88. N 4. P. 781-788. DOI: 10.1007/s10812-021-01240-1.
14. **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. V. 192. P. 116088. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116088.
15. **Kaur A., Singh A., Patra A.K., Mahajan R.** Cost-effective scouring of flax fibers using cellulase-free xylano-pectinolytic synergism from a bacterial isolate. *J. Clean. Prod.* 2016. V. 131. P. 107-111. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.05.069.
16. **Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O.** Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning. *Autex Res. J.* 2015. V. 15. N 3. P. 215-225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003.
17. **Bernava A., Reihmane S.** Studies on the properties of raw flax and hemp fibres after two step initial treatment. *Key Eng. Mater.* 2018. V. 762. P. 375-379. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.762.375.
18. **Gupta D., Bhardwaj R., Jassal S., Goyal T., Khullar A., Gupta N.** Application of enzymes for an eco-friendly approach to textile processing. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2023. V. 30. N 28. P. 71838-71848. DOI: 10.1007/s11356-021-16764-4.
19. **Aina Bernava A., Reihmane S.** Influence of modification methods on colour properties of a linen fabric dyed with direct dyes. *Proceed. Estonian Acad. Sci.* 2018. V. 67. N 2. P. 131-137. DOI: 10.3176/proc.2018.2.03.
20. **El-Hennawi H., Elshemy N., Haggage K., Zaher A., Shahin A.** Treatment and optimization of unconventional heating to enhance the printability of Rami fabric by using Brewer's Yeast enzyme. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2023. V. 14. N 2. P. 3012-3030. DOI: 10.15376/biores.14.2.3012-3030.
20. **Singhal A., Jin J., Banu M., Taub A.** Effect of enzyme retting conditions on bast bundle differentiation and mechanical properties of flax technical fibers. *Ind. Crops Prod.* 2023. V. 205. 117478. DOI: 10.1016/j.indcrop.2023.117478.
7. **De Prez J., van Vuure A.W., Ivens J., Aerts G., Van de Voorde I.** Effect of enzymatic treatment of flax on chemical composition and the extent of fiber separation. *BioRes.* 2019. V. 14. N 2. P. 3012-3030. DOI: 10.15376/biores.14.2.3012-3030.
8. **Kaur D., Sharma V., Joshi A., Batra N., Ramniwas S., Sharma A.** Pectinases as promising green biocatalysts having broad-spectrum applications: Recent trends, scope and relevance. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 2023. V. 70. N 8. P. 1663-1668. DOI: 10.1002/bab.2464.
9. **De Prez J., van Vuure A.W., Ivens J., Aerts G., Van de Voorde I.** Flax treatment with strategic enzyme combinations: Effect on fiber fineness and mechanical properties of composites. *J. Reinf. Plast. Compos.* 2020. V. 39. P. 231-245. DOI: 10.1177/0731684419884645.
10. **Zhao D., Liu P., Pan C., Du R., Ping W., Ge J.** Flax retting by degumming composite enzyme produced by *Bacillus licheniformis* HDYM-04 and effect on fiber properties. *J. Text. Inst.* 2017. V. 108. P. 507-510. DOI: 10.1080/00405000.2016.1171482.
11. **Zhao D., Pan C., Ping W., Ge J.** Degumming crude enzyme produced by *Bacillus cereus* HDYM-02 and its application in flax retting. *BioRes.* 2018. V. 13. N 3. P. 5213-5224. DOI: 10.15376/biores.13.3.5213-5224.
12. **Nasir M., Hashim R., Sulaiman O., Nordin N., Lamaming J., Asim M.** Laccase, an emerging tool to fabricate green composites: A review. *BioRes.* 2015. V. 10. N 3. P. 6262-6284. DOI: 10.15376/biores.10.3.Nasir.
13. **Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A.** Chemical transformations of flax shive lignin under the action fermentation products of polysaccharides. *J. Appl. Spectr.* 2021. V. 88. N 4. P. 781-788. DOI: 10.1007/s10812-021-01240-1.
14. **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. V. 192. P. 116088. DOI: 10.1016/j.indcrop.2022.116088.
15. **Kaur A., Singh A., Patra A.K., Mahajan R.** Cost-effective scouring of flax fibers using cellulase-free xylano-pectinolytic synergism from a bacterial isolate. *J. Clean. Prod.* 2016. V. 131. P. 107-111. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.05.069.
16. **Koksharov S., Aleeva S., Lepilova O.** Nanostructural biochemical modification of flax fiber in the processes of its preparation for spinning. *Autex Res. J.* 2015. V. 15. N 3. P. 215-225. DOI: 10.1515/aut-2015-0003.
17. **Bernava A., Reihmane S.** Studies on the properties of raw flax and hemp fibres after two step initial treatment. *Key Eng. Mater.* 2018. V. 762. P. 375-379. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.762.375.
18. **Gupta D., Bhardwaj R., Jassal S., Goyal T., Khullar A., Gupta N.** Application of enzymes for an eco-friendly approach to textile processing. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2023. V. 30. N 28. P. 71838-71848. DOI: 10.1007/s11356-021-16764-4.
19. **Aina Bernava A., Reihmane S.** Influence of modification methods on colour properties of a linen fabric dyed with direct dyes. *Proceed. Estonian Acad. Sci.* 2018. V. 67. N 2. P. 131-137. DOI: 10.3176/proc.2018.2.03.
20. **El-Hennawi H., Elshemy N., Haggage K., Zaher A., Shahin A.** Treatment and optimization of unconventional heating to enhance the printability of Rami fabric by using Brewer's Yeast enzyme. *Biointerface Res. Appl. Chem.* 2023. V. 14. N 2. P. 3012-3030. DOI: 10.15376/biores.14.2.3012-3030.

2020. V. 10. N 2. P. 5174-5181. DOI: 10.1186/s43088-024-00536-3.
21. **Логинава В.А., Чешкова А.В., Фролова Т.С.** Получение окрашенных азолигнинов на ферментативно модифицированном льняном катонине. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 64-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.5970.
22. **Алеева С.В., Лепилова О.В., Курзанова П.Ю., Кокшаров С.А.** Специфика изменения сорбционной способности льноволокна при регулируемой биокатализируемой деструкции нейтральных полиуглеводов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 80-85. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5512.
23. **Калинин Е.Н., Ершов С.В., Кокшаров С.А., Лепилова О.В.** Биомодификация льново-локнистого наполнителя для пропитки жидким связующим. *Изв. вузов. Технол. текстил. промышл.* 2023. № 2. С. 165-175. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_2_165.
24. **Li X., Qiang M., Yang M., Zhang N.** Combining fiber enzymatic pretreatments and coupling agents to improve physical and mechanical properties of hemp hurd/wood/polypropylene composite. *Materials*. 2021. V. 14. N 21. P. 6384. DOI: 10.3390/ma14216384.
25. **Hassan T.M., Zaghlol T.M.** Influence of cellulase enzyme on some properties of knitted children's wear. *Int. Des. J.* 2019. V. 9. N 2. P. 183-187. DOI: 10.21608/idj.2019.83439.
26. **Marzoug I.B., Cheriaa R.** Effects optimization of bio-polishing industrial process parameters. *JTST*. 2023. V. 9. N 1. P. 30-51. DOI: 10.4236/jtst.2023.91003.
27. **Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Шкилева И.П., Бурматова О.С.** Изучение способа переработки целлюлозного и лигнинсодержащего сырья с применением целлюлолитических ферментов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 1. С. 78-83. DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454.
28. **Manian A., Cordin M., Pham T.** Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review. *Cellulose*. 2021. V. 28. N 13. P. 8275-8294. DOI: 10.1007/s10570-021-04051-x.
29. **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. V. 92. N 21-22. P. 4208-4229 DOI: 10.1177/00405175221101018.
30. **Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А., Солодусhenkova Т.С., Корнилова Н.Л.** Ферментативная умягчающая обработка льняных изделий: Воздействие целлюлаз в структуре набухшего волокна. *Изв. вузов. Технол. текстил. промышл.* 2022. № 5. С. 126-134. DOI: 10.47367/0021-3497_2022_5_126.
31. **Алеева С.В., Радченко О.В., Кокшаров С.А., Солодусhenkova Т.С., Зобнина Е.В.** Применение ферментативного смягчения в производстве льняных изделий платьево-блузочного ассортимента. *Изв. вузов. Технол. текстил. промышл.* 2023. № 5. С. 155-163. DOI: 10.47367/0021-3497_2023_5_155.
32. **Gorshkova T., Chernova T., Mokshina N. Ageeva M., Mikshina P.** Plant 'muscles': fibers with a tertiary cell wall. *New Phytol.* 2018. V. 218. N 1. P. 66-72. DOI: 10.1111/nph.14997.
33. **Мищенко А.В., Мищенко Е.В., Ткач В.А., Качук Д.С.** Особенности применения полиуретановых иономеров в качестве связующих пигментных печатных составов. *Вестн. Витебск. Гос. технол. ун-та*. 2018. Т. 35. № 2. С. 84-94. DOI: 10/24411/2079-7958-13509.
2020. V. 10. N 2. P. 5174-5181. DOI: 10.1186/s43088-024-00536-3.
21. **Loginova V.A., Cheshkova A.V., Frolova T.S.** Preparation of dyed azolignins on linen cottonin modified by enzymes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2020. V. 63. N 2. P. 64-70 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206302.5970.
22. **Aleeva S.V., Lepilova O.V., Kurzanova P.Y., Koksharov S.A.** Specificity of change in sorption capacity of flax fiber under regulable bio-catalytical destruction of neutral carbohydrates. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 2. P. 80-85 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186102.5512.
23. **Kalinin E.N., Ershov S.V., Koksharov S.A., Lepilova O.V.** Biomodification of flax fiber filler for Immobilization with liquid binder. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Teknol. Tekstil. Promyshl.* 2023. V. 404. N 2. P. 165-175 (in Russian). DOI: 10.47367/0021-3497_2023_2_165.
24. **Li X., Qiang M., Yang M., Zhang N.** Combining fiber enzymatic pretreatments and coupling agents to improve physical and mechanical properties of hemp hurd/wood/polypropylene composite. *Materials*. 2021. V. 14. N 21. P. 6384. DOI: 10.3390/ma14216384.
25. **Hassan T.M., Zaghlol T.M.** Influence of cellulase enzyme on some properties of knitted children's wear. *Int. Des. J.* 2019. V. 9. N 2. P. 183-187. DOI: 10.21608/idj.2019.83439.
26. **Marzoug I.B., Cheriaa R.** Effects optimization of bio-polishing industrial process parameters. *JTST*. 2023. V. 9. N 1. P. 30-51. DOI: 10.4236/jtst.2023.91003.
27. **Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M., Shkileva I.P., Burmatova O.S.** Studying the method of processing cellulose and lignin-containing raw materials using cellulolytic enzymes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2018. V. 61. N 1. P. 78-83 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20186101.5454.
28. **Manian A., Cordin M., Pham T.** Extraction of cellulose fibers from flax and hemp: a review. *Cellulose*. 2021. V. 28. N 13. P. 8275-8294. DOI: 10.1007/s10570-021-04051-x.
29. **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. V. 92. N 21-22. P. 4208-4229 DOI: 10.1177/00405175221101018.
30. **Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A., Solodushenkova T.S., Kornilova N.L.** Enzymative softening treatment of linen products: The impact of cellulases in the structure of a sweet fiber. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Teknol. Tekstil. Promyshl.* 2022. V. 401. N 5. P. 128-135 (in Russian). DOI: 10.47367/0021-3497_2022_5_126.
31. **Aleeva S.V., Radchenko O.V., Koksharov S.A., Solodushenkova T.S., Zobnina E.V.** The use of enzymatic softening in the production of linen dresses and blouses. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Teknol. Tekstil. Promyshl.* 2023. V. 407. N 5. P. 155-163 (in Russian). DOI: 10.47367/0021-3497_2023_5_155.
32. **Gorshkova T., Chernova T., Mokshina N. Ageeva M., Mikshina P.** Plant 'muscles': fibers with a tertiary cell wall. *New Phytol.* 2018. V. 218. N 1. P. 66-72. DOI: 10.1111/nph.14997.
33. **Mishchenko A., Mishchenko E., Tkach V., Kachuk D.** Features of the application of polyurethane ionomers as binders in pigment compositions for printing. *Vest. Vitebsk Gos. Tekhnol. Un-ta*. 2018. V. 35. N 2. P. 84-94 (in Russian). DOI: 10/24411/2079-7958-13509.

34. Зеленкова Т.Н., Козлова О.В., Меленчук Е.В., Румянцева В.Е. Разработка малокомпонентной пигментно-полимерной композиции для крашения тканей различного волокнистого состава. *Изв. вузов. Технол. текстил. промышл.* 2018. № 2. С. 142-147.
35. Захарченко А.С., Алешина А.А., Козлова О.В. Изучение свойств пленкообразующих полимеров, используемых в отделке текстильных материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 87-91.
36. Слепчук И., Семешко О.Я., Сарибекова Ю.Г., Кулиш И.Н., Горохов И.В. Исследование влияния сшивающих агентов на характеристики пространственной сетки и свойства уретанового полимера. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 7. С. 86-91. DOI: 10.6060/tcct.20165907.5357.
37. Binoy A., Sahadevan R., Chaturvedi S., Sadhukhan S. The Pioneering Role of Enzymes in the Valorization of Waste: An Insight into the Mechanism of Action. In: *Thermochemical and Catalytic Conversion Technologies for Future Biorefineries*. 2022. P. 79-123. DOI: 10.1007/978-981-19-4312-6_4.
38. Kornilova N., Koksharov S., Arbuzova A., Shukla A., Mundkur S. Development of reinforced interlining materials to regulate elastic properties. *Indian J. Fibre Text. Res.* 2017. V. 42. N 2. P. 150-159. DOI: 10.56042/ijftr.v42i2.7430.
39. Алеева С.В., Лепилова О.В., Кокшаров С.А. Сопоставление редуцирующей способности растворов альдоз. *Журн. орг. химии.* 2012. Т. 48. № 1. С. 88-93. DOI: 10.1134/S1070428012010125.
40. Евсюкова Н.В., Коваленко Г.М., Бокова Е.С. Исследование полиуретановых водных дисперсий марки Аквапол для производства искусственных кож. *Пласт. массы.* 2021. № 5-6. С. 36-39. DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-36-39.
34. Zelenkova T.N., Kozlova O.V., Melenchuk V.E., Rumyantseva V.E. Pigment-polymer composition for dyeing of different fibrous composition. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Teknol. Tekstil. Promyshl.* 2018. V. 374. N 2. P. 142-147 (in Russian).
35. Zakharchenko A.S., Alyoshina A.A., Kozlova O.V. Studying the properties of film-forming polymers used in the decoration of textile materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 3. P. 87-91 (in Russian).
36. Slepchuk I., Semeshko O.Ya., Saribekova Yu.G., Kulish I.N., Gorokhov I.V. Research of influence of cross-linking agents on characteristics of spatial grid and properties of urethane polymer. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2016. V. 59. N 7. P. 86-91 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.20165907.5357.
37. Binoy A., Sahadevan R., Chaturvedi S., Sadhukhan S. The Pioneering Role of Enzymes in the Valorization of Waste: An Insight into the Mechanism of Action. In: *Thermochemical and Catalytic Conversion Technologies for Future Biorefineries*. 2022. P. 79-123. DOI: 10.1007/978-981-19-4312-6_4.
38. Kornilova N., Koksharov S., Arbuzova A., Shukla A., Mundkur S. Development of reinforced interlining materials to regulate elastic properties. *Indian J. Fibre Text. Res.* 2017. V. 42. N 2. P. 150-159. DOI: 10.56042/ijftr.v42i2.7430.
39. Lepilova O.V., Aleeva S.V., Koksharov S.A. Comparison of the reducing power of aldose solutions. *Russ. J. Org. Chem.* 2012. V. 48. N 1. P. 83-88. DOI: 10.1134/S1070428012010125.
40. Evsyukova N.V., Kovalenko G.M., Bokova E.S. Investigation of polyurethane water dispersions of the Aquapol brand for the production of artificial leather. *Plast. Massy.* 2021. N 5-6. P. 36-39 (in Russian). DOI: 10.35164/0554-2901-2021-5-6-36-39.

Поступила в редакцию 15.01.2025

Принята к опубликованию 24.03.2025

Received 15.01.2025

Accepted 24.03.2025