

УДК 677.027.4

**ПЕРСПЕКТИВНІ ШЛЯХИ МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ
ЦЕЛЮЛОЗНИХ ВОЛОКОН**

С.В. КОЛПАК, О.В. СКРОПИШЕВА, В.П. ГНІДЕЦЬ

Херсонський національний технічний університет

Досліджено вплив обробки ферментами різної каталітичної природи та поліферментними композиціями на стан поверхні целюлозних волокон. Показано доцільність попередньої обробки лляного волокна ферментними препаратами для інтенсифікації процесу фарбування

Нові економічні умови, що склалися на Україні, привели до того, що досить широкий асортимент тканин, які підлягають фарбуванню, зазвичай вибілюється за холодним способом, або піддаються підготовці за скороченим циклом, після чого на тканині залишається високий відсоток не целюлозних домішок. При цьому тканини характеризуються заниженими показниками капілярності і водопоглинання, що призводить до зниження сорбції опоряджувальних розчинів, зокрема фарбувальних і, як наслідок до нераціонального використання барвників. В зв'язку з цим набуває актуальності задача нівелювання недоліків вищезгаданих способів підготовки і один з шляхів вирішення цієї задачі є використання біотехнологій із застосуванням ферментних препаратів.

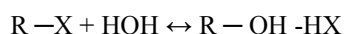
Об'єкти та методи дослідження

Основні напрямки використання ферментних препаратів в текстильних виробництвах:

- 1) у складі миючих засобів, у тому числі використовуваних і в опоряджувальному виробництві на текстильних підприємствах;
- 2) в «біовідварюванні» текстильних матеріалів з бавовни, волокна якої містять залишки протоплазми, що, в свою чергу, містить білкові сполуки;
- 3) у знесклеюванні натурального шовку – видаленні шовкового білкового клею (серицину). Для здійснення цього процесу мають бути синтезовані спеціальні серицинолітичні протеази;
- 4) альтернативне «хлорування» для часткового видалення лускатого шару вовни. Традиційно для цієї мети використовують різні окислювачі (звичайно хлорвмісні), що робить процес екологічно брудним. Крім того, у ході окислювання може відбуватися втрата механічної міцності вовни. Більш перспективним є синтез протеаз кератинолітичного характеру, що дозволяє в більш м'яких і екологічно безпечних умовах проводити відторгнення лускатого шару й надавати виробам з вовни малозвалюваність і підвищену нафарбовуваність;
- 5) для цілеспрямованої модифікації зовнішньої поверхні вовняних і шовкових волокон щоб надати виробам з них нові споживчі ефекти (ефект «місячного світла», м'якість, драпіруемість і ін.) з допомогою протеаз кератино- і фіброінолітичного характеру. Груба вовна здобуває після такої обробки властивості тонкої мериносової вовни, що особливо важливо для виробників вовняних тканин, оскільки вітчизняне вівчарство виробляє в основному напівгрубу вовну.
- 6) створення ферментативних препаратів для одночасного пом'якшення вовняних і тонкосукняних тканин і видалення некератинових протеїнів, що утримуються на поверхні волокна. Використання цих препаратів знижує показник твердості текстильних полотен, зменшує схильність полотна до утворення заломів. Це дозволяє компенсувати відсутні якості використовуваних аніонактивних ПАР в порівнянні з

більш ефективними неіоногенними ПАР, які мають свої недоліки – низьким ступенем біорозкладання у стічних водах.

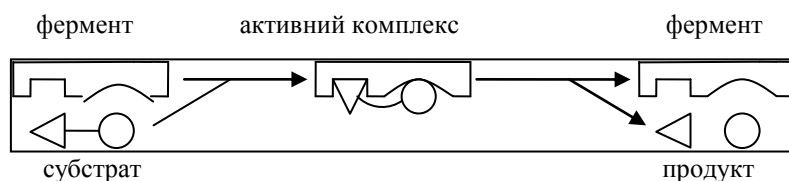
Вибір ферментів для оптимізації технологічних процесів здійснюється відповідно до їх каталітичної дії. Найбільш перспективними для використання в опоряджувальному виробництві є гідролази, які широко розповсюджені в природі. Вони беруть участь в обміні білків, жирів, вуглеводів та при синтезі інших сполук [1]. Гідролази каталізують реакції розщеплення органічних сполук за участю води. Схематично їх дію можна показати так:



Залежно від зв'язків, які вони розщеплюють клас гідролаз поділяють на одинадцять підкласів, що діють на: складні ефірні зв'язки; глікозидні сполуки; прості ефірні зв'язки; пептидні зв'язки; C-N – зв'язки, відмінні від пептидних зв'язків; ангідриди кислот; C-C зв'язки. До інших підкласів гідролаз належать ферменти, що діють на галоїдні зв'язки, P-N зв'язки, S-N зв'язки, C-P зв'язки, які також мають важливе значення в обміні багатьох сполук.

Було з'ясовано, що найбільшу ефективність в процесах підготовки проявляють амілолітичні ферменти. Амілази, які каталізують гідроліз α -1,4-глюкозидних зв'язків, традиційно використовують для видалення крохмалевмісної шліхти, целюлази, які здатні до глибокого оцукрювання і деструкції целюлозовмісних субстратів використовують для поверхневої обробки целюлозних матеріалів, а протеази, які впливають на гідроліз пептидних зв'язків – для знеклеювання шовку та обробки вовни [2, 3].

Механізм дії ферментів, як і неорганічних каталізаторів, зводиться до схеми [4]:



Фермент зворотно з'єднується із субстратом, утворюючи нестійкий проміжний комплекс «фермент-субстрат», що наприкінці реакції розпадається зі звільненням ферменту і продуктів реакції. При цьому роль субстрату можуть виконувати як волокно, так і барвник, продуктом реакції першого є, наприклад, гідроліз глюкозидних зв'язків, а другого (барвника) – процес агрегації або дезагрегації.

Активність ферментів як білкових сполук обумовлена їх специфічною будовою, яка визначає їх компліментарність, тобто хімічну спорідненість, просторовий збіг з будовою субстрату. Всі фактори, параметри, умови, які будуть сприяти прояву компліментарності і, отже, утворенню активного комплексу, будуть прискорювати біохімічну реакцію з участю ферментів. В той же час реакція буде вповільнюватися, якщо умови будуть перешкоджати утворенню активного комплексу [5].

У каталітичному процесі велику роль відіграє певна відповідність між ферментом і субстратом, що приводить до термодинамічної й кінетичної переваги перед реакцією у відсутності ферменту. Між ферментом і субстратом існує не тільки просторова компліментарність, але й електростатична відповідність, коли взаємодіють у комплексі функціональні групи ферменту й субстрату, які мають протилежні заряди. Така точна взаємодія забезпечує утворення ефективного комплексу між субстратом і ферментом. Термодинамічна основа каталітичної дії ферментів – зниження енергії активації хімічних

реакцій за рахунок збільшення числа активованих центрів у складі молекул субстрату, які на більш низькому енергетичному рівні стають реакційноздатними [1].

Будучи каталізаторами, ферменти мають ряд загальних властивостей з хімічними, небіологічними каталізаторами:

- не входять до складу кінцевих продуктів реакції й не витрачаються в процесі каталізу;
- прискорюють реакції, які можуть протікати й без них;
- не зміщують положення рівноваги реакції, а лише прискорюють його досягнення.

Вказані властивості ферментів роблять їх застосування дуже привабливим та перспективним в хімічній технології. Тому останнім часом проводились дослідження щодо можливості використання протеолітичних ферментів, а також поліферментних композицій, які вміщують ферменти різної каталітичної дії, в опорядженні текстильних матеріалів з целюлозовміщуючих волокон [6–11].

Сучасні ферментні препарати, у більшості випадків, являють собою суміш із декількох індивідуальних ферментів (поліферментний комплекс). Це обумовлено тим, що ефективне руйнування природних полімерних субстратів, таких як целюлоза, геміцелюлози, пектини або лігнін подібні речовини досягається як результат додавання зусиль двох і більше ферментів різного типу, коли дія одного ферменту робить ділянки полімеру більш доступними для атаки іншими ферментами, і навпаки. Склад поліферментного комплексу може бути змінений (аж до одержання препаратів, що містять один єдиний фермент), залежно від завдань, які він покликаний вирішувати.

Синергічний ефект від дії амілаз, пектиназ, целюлаз і протеаз сприяє збільшенню сорбційної сприйнятливості і реакційної здатності целюлози стосовно барвників. Особлива роль при цьому відводиться протеолітичним ферментам. Протеази, включаючи підгрупи пептидаз і протеїназ, перетворюють молекули білків або поліпептидів, які лежать в основі будови супутніх речовин целюлози, в органічні кислоти й аміни. Ці ферменти діють як ендопептидази, тобто вони атакують не тільки кінцеві зв'язки, але й ті, що перебувають у основному ланцюзі, тоді як екзопептидази атакують тільки кінцеві зв'язки в ланцюгах.

Постановка завдання

При виборі ферментних препаратів для конкретних технологічних цілей, потрібна попередня їх оцінка за властивостями, зокрема, температурним і рН – оптимумам дії, сумісності із застосовуваними хімічними реактивами, які можуть бути інгібіторами ферментів. При розробці сучасних промислових процесів спостерігається інтеграція біотехнологій, які універсально замінюють або доповнюють хімічні технології. Застосування протеаз в опоряджувальному текстильному виробництві можна віднести до піонерських робіт. Враховуючи здатність амілолітичних і протеолітичних ферментів м'яко і й цілеспрямовано модифікувати поверхню волокна потрібним є визначити їх вплив на стан поверхні властивості текстильних матеріалів з целюлозних волокон.

Результати та їх обговорення

Структурна зміна поверхні целюлозних волокон є дуже важливим фактором в процесі фарбування, оскільки модифікація поверхневого шару волокна сприяє підвищенню його сорбційних властивостей. Зміни поверхневого стану волокна можуть бути підтверджені мікроскопічним методом дослідження. Поверхневі властивості волокон вивчали мікроскопічним методом на цифровому мікроскопі МИКМЕД–1 з електронним окуляром для мікроскопу серії DCM при збільшенні 1000.

Обробці піддавали зразки волокна відбіленого за скороченою технологією. Температура обробки відповідала оптимальній для прояву каталітичної активності ферментів, час обробки становив 8, 16 та 24 години. Зразки промивали і сушили при кімнатній температурі.

Результати мікроскопічних досліджень поверхні лляного волокна показано на рис.1 а – 1 с.

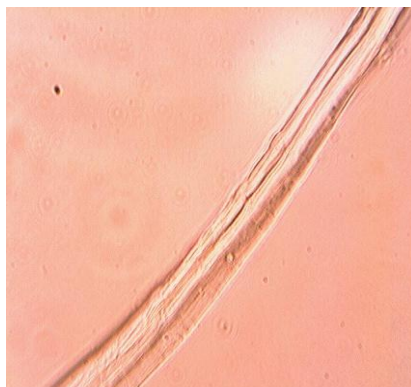


рис.1 а. Необроблений зразок

Час обробки 8 годин, волокно відбілене за скороченою технологією



рис. 1 б. Зразок оброблений розчином альфа-амілази 1 г/л



рис. 1 в. Зразок оброблений розчином лужної протеази 1 г/л



рис. 1 с. Зразок оброблений розчином а-амілази 0,5 г/л та лужної протеази 0,5 г/л

Час обробки 16 годин



Рис. 1 б. Зразок оброблений розчином амілази 1 г/л



Рис. 1 в. Зразок оброблений розчином лужної протеази 1 г/л



Рис. 1 с. Зразок оброблений розчином а-амілази 0,5 г/л та лужної протеази 0,5 г/л

Час обробки 24 годин

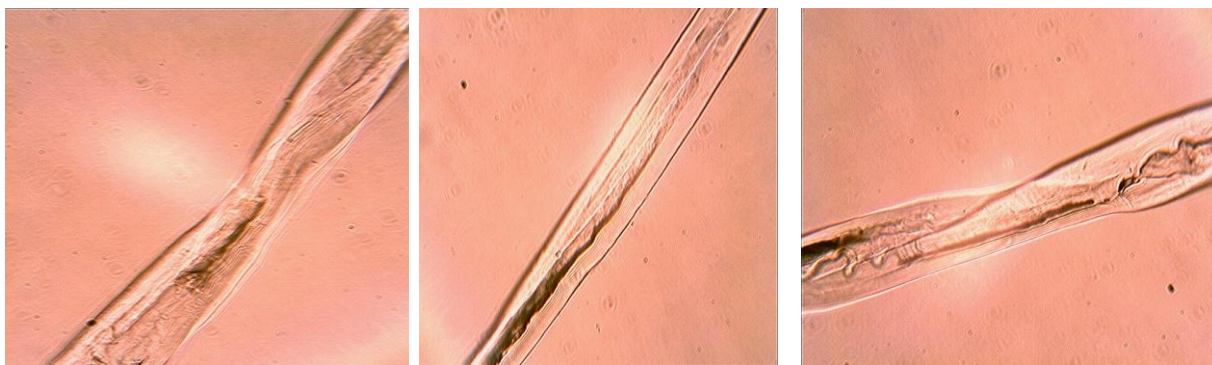


Рис. 1 б. Зразок оброблений розчином амілази 1 г/л

Рис. 1 в. Зразок оброблений розчином лужної протеази 1 г/л

Рис. 1 с. Зразок оброблений розчином а-амілази 0,5 г/л та лужної протеази 0,5 г/л

Результати мікроскопічного дослідження (рис.1–6) показали, що в порівнянні з необробленим зразком поверхня лляного волокна обробленого альфа-амілазою розпушується за рахунок утворення мікросілин. Дія альфа-амілази на поверхню лляного волокна супроводжується локальним стиранням поверхні волокна та сильним руйнуванням первинної стінки, що може пояснити високі показники гідрофільних властивостей цього зразка, але й погіршити міцність та зносостійкість готових виробів.

Аналіз рис.1 в показав, що в порівнянні з необробленим зразком на поверхні лляного волокна обробленого лужною протеазою утворилися мікротріщини, а поверхня стала більш рихлою, що відбувається за рахунок видалення залишків протоплазми, яка містить білкові сполуки, залишків пектину та азотвмісних супутніх сполук, що супроводжується збільшенням аморфних ділянок на поверхні волокна. Аналіз мікрофотографій, наведених на рис. 1 с показав, що під впливом полі ферментного комплексу модифікація поверхні лляного волокна більш помірна у порівнянні з дією амілолітичних ферментів, але достатня для утворення мікротріщин і розпушення поверхневого шару волокна, що супроводжується збільшенням внутрішнього доступного об'єму і приводить до підвищення сорбційних властивостей волокна.

Зі збільшенням часу обробки з 8 до 16 годин ступінь модифікації поверхні зростає. Подальше збільшення часу обробки не є доцільним.

Висновки

Таким чином проведені дослідження дозволяють припустити, що попередня обробка лляного волокна ферментними препаратами дозволить збільшити гідрофільність тканини, підвищити сорбцію барвника за рахунок модифікації поверхні целюлозного волокна, а отже сприятиме дифузії барвника в об'єм волокна і інтенсифікації процесу фарбування.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боечко Ф. Ф. Біологічна хімія : навчальний посібник. – К.: Вища школа, 1995. – 536 с.
2. Алеева С. В., Кокшаров С. А. Факторы, определяющие эффективность биохимической расщиповки тканей // междунар. науч.-техн. конф «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности» «Прогресс – 2002», 27–30 мая 2002 г. : тезисы докл. – Иваново, ИГТА, 2002. – с. 169–170.
3. Ольшанская О. М. Концепция построения ассортимента льняных и льносодержащих тканей

- и изделий из них как основы создания экологически чистой среды обитания человека // науч.-практ. конференция «Наука – льняному комплексу», 3–5 окт. 1999 г. : тезисы докл. – К.: – 1999. –33 с.
4. Кретович В. Л. Введение в энзимологию. – М.: Наука, – 1986. – 336 с.
 5. Клесов А. А. Биохимия и энзимология гидролиза целлюлозы. – М.: Биохимия, 1990. – Т. 55, № 10. – с. 1731–1765.
 6. Настасенко Е.В., Мищенко Г.В., Скропишева О. В., Влияние протеолитических ферментов на крашение хлопчатобумажных тканей прямыми красителями // «Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины». – Херсон, ХГТУ. –2004. № 1(7).– с.191–195.
 7. Чечина І.Г Використання біотехнологій у фарбуванні текстильних матеріалів // збірник наукових праць «Теорія і практика сучасного природознавства», т.33. 258с. – Херсон, Херсонський державний університет. –2007. – с. 91–93
 8. Чечина І. Г. , Мищенко Г.В., Скропишева О. В., Дослідження впливу ферментів на швидкість фарбування лляної тканини прямими барвниками. // Вісник Хмельницького національного університету.– Хмельницьк, ХНТУ. 2008. № 6. с. 163–165.
 9. Колпак С.В., Скропишева О. В., Вплив ферментів на ефективність фарбування текстильних матеріалів активними барвниками. //«Проблемы легкой и текстильной промышленности Украины». –Херсон, ХНТУ.– 2009. № 1(17). – с. 172–175
 10. Власенко Н.А., Голованова Л.В., Скропишева О. В., Ефективність застосування ферментних технологій як одна з альтернатив підвищення економічної політики конкурентоздатності опоряджувального виробництва. //збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції Ціннісний вимір політичної діяльності: теорія і практика розвитку сучасного українського суспільства. – Херсон. 27–29 травня 2010 г., – с. 188–189
 11. Патент на корисну модель № 59284, D06P 1/642, Спосіб забарвлення текстильних матеріалів з целюлозних волокон / Скропишева О. В., Колпак С.В., опубл. 10.05.2011 Бюл. № 9

Надійшла 16.03.2012