



Гулноза ЖУРАЕВА,

Базовый докторантка Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

E-mail: gujljuraeva92@gmail.com

Адхам РАФИКОВ,

Д.х.н., профессор, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Дилфуз АБДУСАМАТОВА,

К.х.н., доцент, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

Дилфуз ИСЛАМОВА,

ассистент, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности

На основе рецензии ИХФП АН РУз, профессор д.х.н., Ш.Юлдошев

BIOMODIFIKATSIYALASH JARAYONIDA IKKILAMCHI SELLYULOZANING TERMIK TAVSIFLARINI O'ZGARISHI

Annotatsiya

Matolarning teksturasini yaxshilash, pardozlashga tayyorlanish sifatini oshirish va jadallashtirish maqsadida ikkilamchi sellyuloza sellyulaza fermenti yordamida biomodifikatsiya qilindi. Termik barqarorligini, fazaviy holatini va keyingi texnologik qayta ishlash imkoniyatlari aniqlash uchun biosayqallangan matolarning termik xususiyatlari o'rganish amalga oshirildi. Ikkilamchi sellyulozadan olingan dastlabki matoning va yangi fermentativ usul bilan modifikatsiyalangan matolarning TGA va DTA egrilari tahlil qilindi. Modifikatsiyalangan sellyulozaning termik barqarorligini ortishi, qo'shimchalarni ajratib olinganligi, yuzasining siyqallanishi natijasida termik parchalanish xaraktarining o'zgarishi va issiqlik effektining kamayishi orqali bo'yashga tayyorlash uchun fermentativ usulning afzalliklari ko'rsatilgan.

Kalit so'zlar: ikkilamchi sellyuloza, biomodifikatsiya, ferment, mato, termik tahlil.

ИЗМЕНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВТОРИЧНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССЕ БИОМОДИФИКАЦИИ

Аннотация

С целью улучшения текстуры, качества и интенсивности подготовки тканей из вторичной целлюлозы произведена их биомодификация с помощью фермента целлюлазы. Для определения термической стабильности, фазового состояния и потенциала для дальнейшей технологической переработки произведено комплексное изучение термических свойств биополированных тканей. Анализированы кривые ТГА и ДТА исходной ткани из вторичной целлюлозы и модифицированной новым ферментативным тканью. Показано преимущества ферментативного метода для подготовки вторичной целлюлозы к колорированию в результате повышения термостойкости, изменения характера и уменьшения теплового эффекта термического разложения после удаления сопутствующих примесей.

Ключевые слова: вторичная целлюлоза, биомодификация, фермент, ткань, термический анализ.

CHANGES IN THERMAL CHARAKTERISTICS OF SECONDARY CELLULOSE IN THE PROCESS OF BIOMODIFICATION

Annotation

To improve the texture, quality, and processing efficiency of recycled cellulose fabrics, biotreatment with the enzyme cellulase was performed. A comprehensive study of the thermal and structural-phase properties of the bio-polished fabrics was carried out to determine their microstructure, thermal stability, degree of crystallinity, and potential for further technological processing. FTIR spectra, TGA and DTA curves were analyzed for the original recycled cellulose fabric, fabrics modified using the traditional soap-alkaline method, and those treated with the novel enzymatic method. The enzymatic method was shown to offer advantages in preparing recycled cellulose for dyeing by increasing the proportion of the amorphous cellulose matrix, reducing intermolecular hydrogen bonding, and removing impurities of accompanying copolymers.

Key words: secondary cellulose, biomodification, enzyme, IR spectrum, thermal analysis,

Введение. Текстильная промышленность является одной из старейших отраслей промышленности в мире и за последние несколько десятилетий претерпела серьезные структурные изменения, основанные на многопрофильных подходах[1]. В настоящее время во многих отраслях экономики, в том числе в текстильной промышленности, все больше ощущается сырьевая проблема, происходит повышение стоимости энергоносителей, ужесточаются требования к экологической чистоте и потребительским свойствам продукции. В связи с этим возрастаёт интерес к реализации потенциала биохимической модификации текстильных материалов [2]. Перспективность перехода от химических к биохимическим процессам в отделке текстильных материалов определяется гораздо меньшей токсичностью и экологической безопасностью ферментативных препаратов, используемых для подготовки, колорирования и облагораживания текстильных материалов [3].

Ферменты это – биокатализаторы, которые ускоряют все технологические процессы. Основное преимущество биологических препаратов и ферментов – экологическая безопасность [4]. Как известно, большинство химических

реактивов не разлагаются или разлагаются длительное время и загрязняют окружающую среду. В отличие от химических реагентов биополимеры и ферменты, даже если попадают в сточные воды, быстро разлагаются в природных условиях [5]. Другое преимущество ферментов в их малом расходе. Добавление небольших количеств ферментов позволяет оптимизировать и смягчить условия обработки тканей.

Целлюлазы являются значимыми с коммерческой точки зрения ферментами для обработки текстильных материалов. Они способны разлагать целлюлозу на более простые соединения – олигосахариды, которые в свою очередь разлагаются до глюкозы [6]. На сегодняшний день коммерчески доступные целлюлазы, применяемые в текстильной промышленности, в основном представляют собой необработанные смеси ферментов, включающие несколько ферментных систем, которые способствуют гидролизу целлюлозы [7]. Целлюлаза широко используется в текстильной промышленности для различных процессов, таких как создание эффекта старения поверхности ткани, достижение потертого вида на джинсовой одежде, а также для очистки и восстановления изношенных тканей, поврежденных микрофибрillами, пухом и рыхлыми волокнами [8].

Целлюлазы микробного происхождения играют ключевую роль в биополировке хлопчатобумажных тканей. Этот процесс, осуществляемый до и после окрашивания, значительно способствует улучшению качества окраски тканей [9]. Применение целлюлаз в текстильной промышленности для изменения поверхностного слоя хлопчатобумажных материалов с использованием влажной обработки показало свою эффективность [10].

Как выявили исследования Мю Кумара и его коллег, использование биополировки с применением целлюлазы эффективно в снижении количества фибрill. Отмечается, что ткань после полировки благодаря ферментативному гидролизу, который оказывает влияние на механические свойства материала, приобретает на поверхности небольшой блеск [11, 12].

Биомодификация влияет на термические и структурно-фазовые характеристики текстильных материалов, которые играют ключевую роль при выборе оптимальных технологических режимов подготовки и крашения тканей, а также позволяют прогнозировать их физико-механические свойства и эксплуатационные параметры. Знание этих свойств особенно важно при работе с материалами из вторичного сырья, для которых требуется особый подход к термообработке и модификации поверхности.

Целью настоящего исследования является комплексное изучение термических и термо-фазовых свойств биополированных тканей, изготовленных на основе вторичной целлюлозы, с целью определения их термической стабильности, степени извлечения примесей и потенциала для дальнейшей технологической переработки.

Методы и материалы. В качестве основного объекта исследования выбрана ткань, приобретенная из рынка, изготовленная из целлюлозного волокна, переработанного из отходов, состоящая из основы 100% хлопкового волокна и утка из 50% хлопкового и 50% вискозного волокна. Биомодификацию проводили ферментом целлюлазы марки RMP 1030. Образец исходной ткани выдерживали в растворе фермента концентрацией 2 г/л, при модуле ванны 1:20, при температуре 60°C, в течение 2 часов. После извлечения из ванны образец промывали в проточной воде, затем в дистиллированной воде и сушили до постоянной массы. Для окрашивания тканей был выбран метод непрерывного крашения [13].

Термические свойства образцов исследованы методами термогравиметрии (TGA) и дифференциальнопротермического анализа (DTA). Исследования проведены на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer 409 PG, оснащенных термопарами K-типа и алюминиевыми тиглями. Все измерения проведены в инертной атмосфере азота, в диапазоне 0–600°C, со скоростью нагрева 10°C/мин. Масса образцов 20–30 мг, измерительная система калибрована набором стандартных веществ KNO_3 , In , Bi , Sn , Zn , $CsCl$.

Результаты и обсуждение. Проведены исследования термических характеристик исходной сироватки ткани и образцов, подвергнутых ферментативной обработке. На рисунке 1 представлены TGA и DTA кривые для исходного образца, и образца, подвергнутого ферментативной обработке целлюлазой. Экстремальные точки, величины потерь массы и тепловых эффектов представлены в таблице 1.

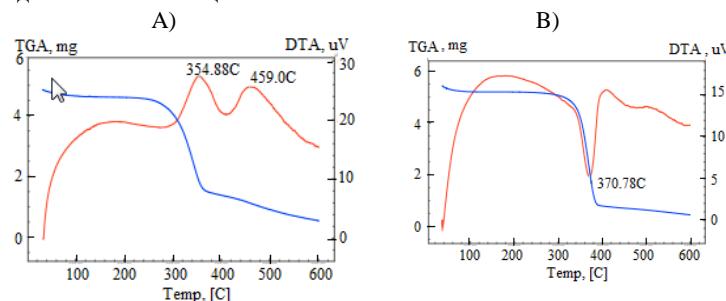


Рис. 1. Кривые ТГА и ДТА вторичной целлюлозной ткани до (А) и после ферментативной обработки (В).

Как показано на рисунке 1, термогравиметрические кривые (TGA) как необработанных, так и обработанных ферментом образцов демонстрируют три характерных участка. Первый участок, соответствующий температурному диапазону от комнатной температуры до 243,29 °C, сопровождается потерей массы 6,101%, обусловленной удалением физически адсорбированной влаги. На втором участке (243,29–403,97 °C) происходит основное снижение массы – 65,808%, связанное с началом термического разрушения целлюлозной структуры. Третий участок, охватывающий температурный интервал 403,97–601,69 °C, характеризуется дополнительной потерей массы – 17,045%, что, вероятно, связано с дальнейшей деструкцией органических компонентов. В целом разложение вторичной целлюлозы составляет около 89% от первоначальной массы, с образованием 11% коксового остатка.

Таблица 1. Параметры ТГА и ДТА вторичной целлюлозной ткани до и после ферментативной обработки.

Точки Процесса	ТГА			ДТА		
Исходной ткани						
Начало, °C	33,14	243,29	403,97	Начало, °C	290,8	415,98

Конец, °C	243,29	403,97	601,69	Пик, °C	354,88	459,0
Потеря массы, %	-6,101	-65,808	-17,045	Конец, °C	405,5	532,98
	-89			Тепловой эффект, Дж/г	495,28	432,59
После обработки						
Начало, °C	36,47	269,40	400,73	Начало, °C	312,08	
Конец, °C	269,40	400,73	601,92	Пик, °C	370,78	
Потеря массы, %	-5,302	-80,320	-6,351	Конец, °C	401,75	
	-92			Тепловой эффект, Дж/г	-379,13	

Основной этап разложения необработанного образца сопровождается выраженным экзотермическими тепловыми эффектами величиной 495,28 и 432,59 Дж/г, максимум которого приходится на температуры 354,88°C и 459,88°C. Как и ожидалось, плавление хлопка в исследуемом температурном диапазоне не наблюдается. Наблюдаемый двойной тепловой эффект обусловлен разложением примесей и катышков, а также самой целлюлозы. Причем для разрыва связей в примесях и катышках расходуется меньше энергии, чем энергия, которая выделяется при образовании связей в продуктах разложения.

Кривые ТГА и особенно ДТА образцов после ферментативной обработки демонстрируют некоторые отличия. Температуры начала, завершения и максимумов термических эффектов смещаются в сторону более высоких значений, наблюдается не экзотермический, а эндотермический тепловой эффект величиной -379,13 Дж/г, что ниже, чем у необработанного аналога. Подобные изменения, по-видимому, связаны с модификацией поверхности волокон под действием фермента целлюлазы. Изменение характера теплового эффекта свидетельствует о том, что энергия, которая расходуется для разрыва связей в модифицированной целлюлозе больше, чем энергия, которая выделяется при образовании новых молекул в продуктах разложения. А уменьшение теплового эффекта разложения свидетельствует о том, что часть структуры целлюлозы была разрушена во время ферментативной обработки; и для разрушения оставшихся связей расходуется меньшее количество энергии. В отличие от полного разложения необработанного образца, обработанная ткань демонстрирует меньшую остаточную массу: общая потеря массы составляет около 92%, при этом коксовый остаток – порядка 8%.

Кривые ТГА и ДТА окрашенных образцов вторичной целлюлозы представлены на рисунке 2, значение температурных переходов и тепловых эффектов в таблице 2.

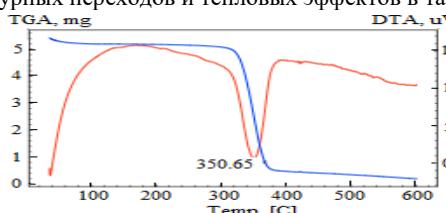


Рис. 2. Кривые ТГА и ДТА обработанной вторичной целлюлозной ткани после крашения.

Таблица 2. Параметры ТГА и ДТА обработанной вторичной целлюлозной ткани после крашения.

Точки процесса	ТГА			Точки процесса	ДТА
Начало, °C	35,95	286,56	389,51	Начало, °C	286,06
Конец, °C	286,56	389,51	601,23	Пик, °C	350,65
Потеря массы, %	-5,809	-85,23	-5,421	Конец, °C	376,75
	-96,46			Тепловой эффект, Дж/г	-569,99

ТГА окрашенных образцов демонстрирует три характерные стадии термического разложения. На первом этапе, до температуры 286,56 °C, зафиксирована незначительная потеря массы (5,809%), которая ниже аналогичных значений для образцов, не подвергавшихся ферментативной обработке или окрашиванию. Это может быть связано с более стабильным удержанием влаги и летучих компонентов в структуре окрашенной ткани.

Основной этап термической деструкции целлюлозы наблюдается при температурах выше 389,51 °C и сопровождается значительной потерей массы, составляющей около 96,46%. Разложение целлюлозной матрицы сопровождается выраженным эндотермическим эффектом величиной -569,99 Дж/г (тогда как для не окрашенного материала -379,13 Дж/г). Увеличение теплового эффекта обусловлено, во-первых, наложением температурных диапазонов деструкции модифицированной целлюлозы и органического красителя. Во вторых, для разрыва химических связей между модифицированной целлюлозой и красителем расходуется больше энергии, что приводит к более интенсивному термическому разложению материала в данном температурном интервале.

Заключение. Ферментативная обработка вторичной целлюлозы способствует более полному удалению примесей (лигнин, белки) и катышков, что приводит к структурным изменениям целлюлозной матрицы. Изменяется характер и величина тепловых эффектов термической деструкции биомодифицированных образцов вторичной целлюлозы в результате уменьшения межмолекулярных водородных связей и более полного удаления сопутствующих различных примесей. Традиционная химическая обработка, хотя и удаляет часть примесей, сохраняет высокую степень упорядоченности и кристалличности структуры. Таким образом, ферментативный метод является наиболее селективным и мягким подходом к модификации структуры вторичной целлюлозы, создает более благоприятные условия к крашению и специальной отделке тканей из вторичной целлюлозы.

ЛИТЕРАТУРА

- W.C. Vicente, L.N. Carli, P.B. Brondani. Recent advances in the application of chitosan nanoparticles for the modification of textiles. *Progress in Organic Coatings*. Volume 198, January 2025, 108910. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.108910>

2. M.A. Amoozegar, M. Mehrshad, H. Akhoondi Application of extremophilic microorganisms in decolorization and biodegradation of textile wastewater. S.N. Singh (Ed.), Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, 2015, P. 267-295. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-10942-8>
3. Z. Shokri, F. Seidi, M. Saeb, Y. Jin, C. Li, H. Xiao. Elucidating the impact of enzymatic modifications on the structure, properties, and applications of cellulose, chitosan, starch and their derivatives: a review. Materials today chemistry., 2022, V.24, 100780.<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2022.100780>
4. M.G. Amira Darwish, B. Bassem, A. Fatma Abo Nouh. Chapter 7 - Industrially important enzymes of endophytic fungi. Endophytic Fungi. The Full Story of the Untapped Treasure, Developments in Applied Microbiology and Biotechnology. 2024, Pages 157-179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-99314-2.00014-0>
5. L. Jajpura. Enzyme: a bio catalyst for cleaning up textile and apparel sector. Detox Fashion Textile Science and Clothing Technology., S.S. Muthu (Ed.), 2018, P. 95-137. https://doi.org/10.1007/978-981-10-4876-0_5
6. A.K. Bhardwaj, M.K. Gupta, R. Naraian. Myco-nanotechnological approach for improved degradation of lignocellulosic waste: its future aspect. R. Naraian (Ed.), Mycodegradation of Lignocelluloses. Fungal Biology., 2019, P. 227-245
7. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-23834-6>
8. A.A. Hebeish, M. Hashem, N. Shaker, M. Ramadan, B. El-Sadek, M.A. Hady. Cellulase enzyme in bio-finishing of cotton-based fabrics: effects of process parameters. Res. J. Text. Appar., 2012, V.16, P. 57-65. <https://doi.org/10.1108/RJTA-16-03-2012-B006>
9. A. Karnwal, S. Singh, V. Kumar, G.K. Sidhu, D.S. Dhanjal, S. Datta, D.S. Amin, M. Saini, J. Singh. Fungal enzymes for the textile industry. Recent Advancement in White Biotechnology Through Fungi, Fungal Biology, A.N. Yadav, S. Mishra, S. Singh, A. Gupta (Eds.), 2019, P. 459-482. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10480-1_14
10. L. Hao, R. Wang, L. Zhang, K. Fang, Y. Men, Z. Qi, P. Jiao, J. Tian, J. Liu. Utilizing cellulase as a hydrogen peroxide stabilizer to combine the biopolishing and bleaching procedures of cotton cellulose in one bath. Cell., 2014, V.21 (1), P. 777-789 <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0130-1>
11. A.R. Choudhury. Sustainable textile wet processing: applications of enzymes. S.S. Muthu (Ed.), Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing, 2014, P. 203-238. https://doi.org/10.1007/978-981-287-065-0_7
12. A.K. Sarkar, J.N. Etters. Kinetics of the enzymatic hydrolysis of cellulose, AATCC Rev., 2001, P.48-52. <https://doi.org/10.1002/bit.260260305>
13. A.S. Rafikov, M.M. Zubaydullaeva, D.B. Sadikova, F.A. Abdurakhimova. Dyeing of Mixed Cotton and Polyester Fabrics with New Dyes-Complexes of Collagen with Transition Metal Ions // AATCC Journal of Research, 2024. Vol. 11(5) 348–362. <https://doi.org/10.1177/24723444241257541>
14. A.S. Rafikov, G.A. Jurayeva, N.R. Kadirova, D.O. Abdusamatova. Biomodification of secondary cellulose as an effective method of improving the texture and functional properties of the material. Polymer Engineering & Science Early View. First published: 18 June 2025. <https://doi.org/10.1002/pen.27260>