

УДК 678:539.8

БИОХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ АРМИРУЮЩИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Я. В. КОМАРОВСКАЯ¹⁺, А. И. СВИРИДЕНОК², В. Н. БУРДЬ¹, Л. И. ШАШУРА²¹Гродненский государственный университет имени Я. Купалы, пер. Доватора, 3/1, 230012, г. Гродно, Беларусь²Гродненский филиал «Научно-исследовательский центр проблем ресурсосбережения» Государственного научного учреждения «Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси», пл. Антония Тизенгауза, 7, 230023, г. Гродно, Беларусь

*Большим и практически неизученным потенциалом управления свойствами органических волокон обладает метод биохимического модифицирования их поверхностей с помощью микроорганизмов. Цель работы — изучение возможности управления адгезионными свойствами полиамидных волокон посредством модифицирования их поверхности бактериальными клетками рода *Bacillus*. Оценку степени модифицирования поверхности проводили методами: рентгеноструктурного анализа, определения краевого угла смачивания, атомно-силовой микроскопии, определения прочности, относительного удлинения и адгезии. В результате кратковременного (7–14 сут) биомодифицирования степень кристалличности у биомодифицированных волокон снижается на 30%. Максимальное увеличение краевого угла смачивания для полиэфира (ПЭФ) и полиэтилена низкого давления (ПЭНП) составляет 45% и 35% соответственно, максимальное увеличение шероховатости — в 3,7 раза, площади поверхности биомодифицированных волокон — в 2,3 раза, прочности адгезионных соединений систем волокно ПА6–ПЭФ и волокно ПА6–ПЭНП на 69% и 18% соответственно. Прочностные характеристики биомодифицированных полиамидных волокон (прочность при растяжении) при этом практически не изменяются.*

Установлена возможность управления физико-механическими свойствами поверхностных слоёв полиамидных волокон путем биомодифицирования, что позволяет направленно формировать характерную топографию поверхности волокон, которая отличается увеличенной контактной площадью. В результате, адгезионная активность модифицированных волокон увеличивается. Таким образом, биомодифицирование является эффективным способом формирования поверхности армирующих синтетических волокон и получения композиционных материалов с высокой прочностью адгезионных соединений полимерных матриц с синтетическими волокнами.

Ключевые слова: полиамидные волокна, биомодифицирование, полимерная матрица, адгезионная прочность, композит

BIOCHEMICAL MANAGEMENT OF ADHESIVE PROPERTIES OF A SURFACE OF THE REINFORCING SYNTHETIC FIBERS AND POLYMERIC COMPOSITES ON THEIR BASIS

Y. V. KOMAROVSKAYA¹⁺, A. I. SVIRIDENOK², V. N. BURD¹, L. I. SHASHURA²¹Yanka Kupala State University of Grodno, Faculty of Biology and Ecology, Department of Ecology, Dowatora Lane, 3/1, 230012, Grodno, Belarus²Research Center of Resource Saving Problems of National Academy of Sciences of Belarus, Tizenhauza Sq., 7, 230023, Grodno, Belarus

A large and poorly studied potential to control the properties of the organic fibers has a method of bio-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: yaninawkom@gmail.com

chemical modification of surfaces by microorganisms. The aim of this work was to study the ability to control the adhesive properties of polyamide fibers through modification of the surface by bacterial cells of the genus *Bacillus*. Assessment of the degree of surface modification was carried out by methods: X-ray diffraction analysis, wetting angle, atomic force microscopy and determination of strength, elongation and adhesion. The result of short-term (7–14 days) biomodification: the degree of crystallinity of biomodified fibers is reduced by 30%; the wetting angle for polyester (PEF) increases to 45% and up to 35% for LDPE; the mean square roughness is increased to 3,7 times, the surface area of biomodified fibers increases by 2.3 times (sample 2); strength properties of biomodified polyamide fibers (tensile strength and elongation) change slightly; the strength of adhesive joints increases: for PA6 fiber–PEF by 69% (sample 3), for the PA6 fiber – LDPE — 18% (sample 2).

Evaluated the possibility of controlling physical-mechanical properties of surface layers of polyamide fibers by biomodification with the aim of creating micro - and nanoscale roughness with increased contact area and adhesion activity. This allows to significantly increase the composite strength of the adhesive compounds of polymeric matrix with synthetic fibers and to give fiber surface properties.

Keywords: polyamide fibers, biomodification, polymer matrix, adhesion strength, composite.

Введение

В Беларуси активно развивается производство химических волокон и тканей, что обусловлено расширением марочного ассортимента как синтетических полимеров, так и композиционных материалов на их основе [1]. В настоящее время приоритетным направлением в производстве химических волокон является не только разработка новых волокнообразующих полимеров, но и модифицирование известных химических волокон, вырабатываемых в промышленных масштабах. Модифицирование волокон придает им новые функциональные свойства, что позволяет расширить области их применения, в частности, при создании новых полимерных композиционных материалов и изделий на их основе с заданным комплексом физико-механических свойств [1–4].

Регулирование взаимодействия компонентов композитов осуществляют различными методами, например, путем механического, химического, радиационного воздействия. Наиболее распространены химический метод обработки волокон. Однако, применение этого и других методов связано со значительными технологическими и, особенно на современном этапе, экологическими ограничениями [5–7].

Большим и практически неизученным потенциалом управления свойствами органических волокон обладает метод биохимического модифицирования их поверхностей с помощью микроорганизмов [7–11]. Доказано [12, 13], что микроорганизмы способны использовать химические волокна и, в частности, полиамид, в качестве источника углерода и азота, а также полностью разрушать олигомеры полиамида [14]. Штамм *Acinetobacter calcoaceticus* [15] в течение 72 ч способен уменьшать содержание капролактама в среде на 75%, штамм *Gulosibacter sp. BS4* разрушает капролактамы в концентрации 1–2 г/л [16]. Данные исследования находят применение в области экологической биотехнологии с целью очистки сточных вод и загрязненной почвы от капролактама и его производных. Представляется возможным применение микроорганизмов не только в качестве деструкторов, но и модификаторов полиамидных волокон.

Под воздействием компонентов культуральной среды (ферментов, метаболитов, продуцируемых микроорганизмами) возможно направленное изменение физико-химических свойств и структуры макромолекул поверхностных слоев полимерных компонентов. Биомодифицирование осуществляется в мягких условиях, в отсутствие агрессивных химических компонентов, при практически неограниченном наборе микроорганизмов-модификаторов.

Цель работы — изучение возможности управления адгезионными свойствами полиамидных волокон посредством биомодифицирования.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерной матрицы использовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15803-020 (Завод «Полимир» ОАО «Нафтан») и полиэфир низкоплавкий (ПЭФ) из опытной партии (ОАО «Могилевхимволокно») (табл. 1). В качестве армирующих элементов — волокна полиамидные (ПА6) производства филиала «Завод Химволокно» ОАО «Гродно Азот».

Таблица 1 — Основные свойства используемых материалов
Table 1 — Basic properties of the used materials

Название и марка материала	Плотность, кг/м ³	Температура плавления (*размягчения), °С	Прочность при разрыве, σ_p , МПа	Относительное удлинение, ϵ , %
волокно ПА6, диаметр 30±2 мкм	1140	225	400–500	40–90
ПЭНП	920	120	11,5	>500
ПЭФ	1027	100–116*	55–60	50–65

Биомодифицирование полиамидных волокон осуществляли в соответствии с табл. 2 (в тексте все обозначения образцов соответствуют данной таблице). В качестве питательной среды использовали мясо-пептонный бульон (МПБ) и минимальную синтетическую среду (СС), стабилизированную веществом-донором (поливиниловый спирт) [17].

Суспензии с волокнами культивировали в термостате при 37 °С в течение 7 и 14 сут, после чего промывали водой от остатков культуральной среды и высушивали при 20–22 °С.

Таблица 2 — Режимы обработки образцов полиамидного волокна культурами микроорганизмов
Table 2 — Processing modes of polyamide fiber with cultures of microorganisms

Номер модифицированного волокна	Вид микроорганизма	Питательная среда	Время культивирования, сут
1	<i>Bacillus brevis</i>	МПБ	7
2	<i>Bacillus subtilis</i>	МПБ	14
3	<i>Bacillus subtilis</i>	СС	7
4	<i>Bacillus subtilis</i>	МПБ	7
5	<i>Bacillus mesentericus</i>	МПБ	7
6	<i>Bacillus mesentericus</i>	СС	14

Штаммы рода *Bacillus* предоставлены кафедрой экологии факультета биологии и экологии Гродненского государственного университета имени Я. Купалы из коллекции микроорганизмов. Выбор микроорганизмов обусловлен их способностью к деструкции ω -капролактама [18]. Известно, что микроорганизмы в процессе жизнедеятельности продуцируют широкий спектр ферментов, поверхностно-активных веществ, органических кислот и других соединений, которые могут привести к разрыву внутри- и межмолекулярных связей, а также конформационным изменениям макромолекул, переносу активных групп и сшивке молекул. Исследуемые штаммы не являются условно патогенными, преимущественно встречаются в почве.

Структурные изменения волокон, происходящие в результате биохимического воздействия микроорганизмов, оценивали методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра «GNR APD 2000 Pro» (Италия). Измерения проводили в Институте механики металлополимерных систем имени В.А. Белого, НАН Беларуси. Образцы волокна фиксировали на стеклянной подложке, её относительную интенсивность при дальнейших исследованиях вычитали. Дифрактограммы оценивали в интервале углов 2θ 10–30°. Степень кристалличности рассчитывали как отношение S_k/S_o , где S_k — площадь кристаллической части, S_o — общая площадь подпиковой области. Значение S_k определяли по разности S_o и S_a , где S_a — площадь аморфного гало.

Смачиваемость определяли по краевому углу смачивания (θ) капли расплава ПЭФ и ПЭНП на исследуемых волокнах. Подготовку образцов осуществляли следующим образом. На поверхность волокна укладывали часть гранулы полимера (ПЭФ или ПЭНП), затем расплавляли над нагревательным элементом в течение 3 мин, охлаждали. Краевой угол смачивания определяли методом оптической

микроскопии с помощью горизонтального микроскопа «МБС-10». Обработку изображений проводили с помощью программы обработки изображений NanoImages.

Топографию поверхности волокон исследовали методами лазерной конфокальной и атомно-силовой микроскопии. Использовали лазерный конфокальный микроскоп «OLYMPUS Lext OLS 4000» (Япония) и программу обработки изображений NanoImages для обеспечения статистической обработки результатов эксперимента. Измерения проводили в лаборатории биомедицинской инженерии Белостокского технического университета. Исследования проводили с девятикратной повторностью. Образец моноволокна длиной около 30 мм располагали на предметном стекле, фиксировали с обоих концов фенольным клеем. Серию экспериментов по атомно-силовой микроскопии проводили на микроскопе «NT-206» производства ОАО «Микротестмашины» (Беларусь) и программного обеспечения SurfaceView и Gwyddion (применяли для расчета средней высоты и площади поверхности, построения профилей поверхности). Фрагменты моноволокон длиной 10–15 мм располагали на покрытом тонким слоем фенольного клея покровном стекле (размер 25x25 мм).

Площади модифицированных поверхностей рассчитывали методом триангуляции.

Прочность при растяжении (σ_p) исходных и модифицированных волокон, а также адгезионную прочность при сдвиге систем волокно–полимерная матрица определяли при помощи адгезиометра «AT-101» (ОАО «Микротестмашины», Беларусь), используемого в качестве микроразрывной машины, при скорости деформирования 0,6 мм/с. Подготовку образцов и проведение испытаний на прочность при растяжении проводили согласно методике, разработанной в Научно-исследовательском центре проблем ресурсосбережения Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. Для проведения испытаний готовили отрезок моноволокон длиной 30 мм, оба конца которого помещали в расплавленную каплю полярного термопласта (сополимера этилена с винилацетатом), обладающего высокой адгезионной способностью. Для каждого образца проводили 20 измерений.

Измерение адгезионной прочности при сдвиге систем волокно ПА6–ПЭНП и волокно ПА6–ПЭФ осуществляли методом вытягивания (pull-out) волокон, запрессованных в полимерном блоке диаметром 3 мм и толщиной 1–2 мм, при скорости вытягивания 0,6 мм/с.

Экспериментальный образец (рис. 1) содержит: цилиндрический блок 1 из матричного термопластичного полимера диаметром 3,0 мм и толщиной 1,0–2,0 мм, внутри которого находится армирующий элемент в виде волокна 2. Другой конец армирующего элемента помещен в прямоугольный блок 3, изготавливаемый из полярного термопласта (сополимера этилена с винилацетатом). Для изготовления экспериментальных образцов применяли

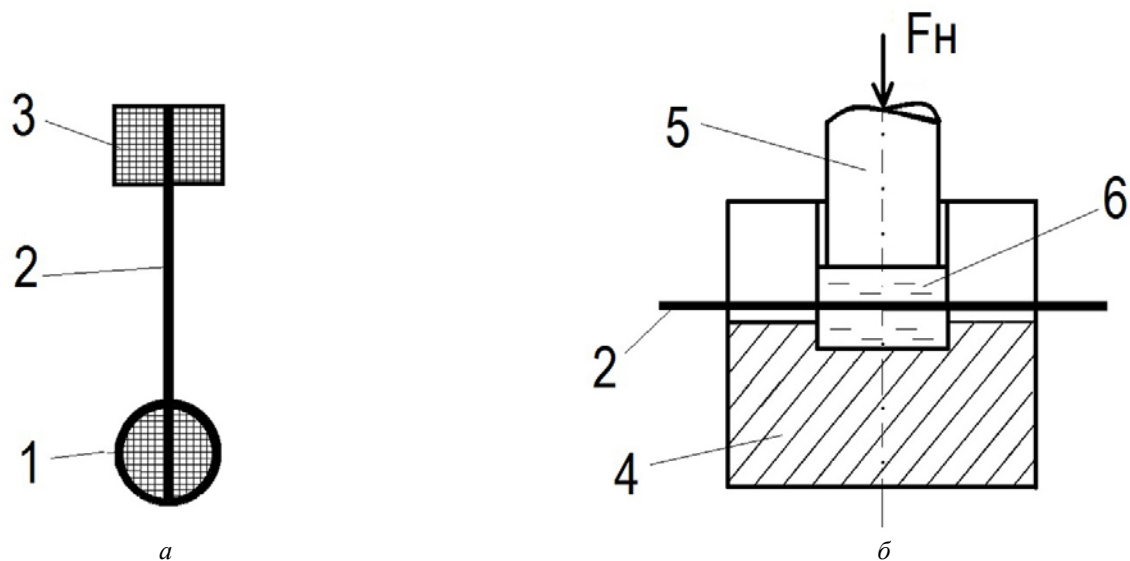


Рисунок 1 — Схема экспериментального образца (а) и способа его изготовления (б), где 1 – матричный блок; 2 – армирующее волокно; 3 – крепежный блок; 4 – обогреваемая мини пресс-форма; 5 – пуансон; 6 – расплав полимера [11]

Fig. 1 — Scheme of the experimental sample (a) and the method of its manufacturing (b): 1 – matrix block; 2 – reinforcing fiber; 3 – mounting unit; 4 – heated mini mold; 5 – the punch; 6 – polymer melt [11]

специальное устройство, состоящее из термообогреваемой мини пресс-формы 4. Во внутреннюю полость пресс-формы помещали порошок или специальную заготовку из матричного полимера 5, которые расплавляли. После этого в расплав помещали армирующий элемент 2, далее прессовали с помощью плунжера (груз массой 100 г) и охлаждали при комнатной или другой температуре. Затем матричный блок испытуемого образца соединяли с измерительной системой путем крепления в подвижной платформе. В процессе эксперимента фиксировали изменения усилия разрушения адгезионного соединения при его вытягивании из матричного блока. Площадь контакта в системе волокно ПА6–полимер составляет 9×10^{-5} см², при среднем диаметре моноволокна ПА6 30 мкм.

Для каждого образца проводили 25 измерений. Фиксировали усилия разрушений адгезионных соединений и характер фрикционной составляющей при извлечении волокон из матричной ячейки.

Статистическая обработка данных (определение стандартного квадратического отклонения, коэффициентов корреляции) проводили с помощью программы Statistica 13.3.

Результаты и их обсуждение

Структурные изменения

Изменения кристаллической структуры наиболее показательных биомодифицированных волокон представлены на рис. 2.

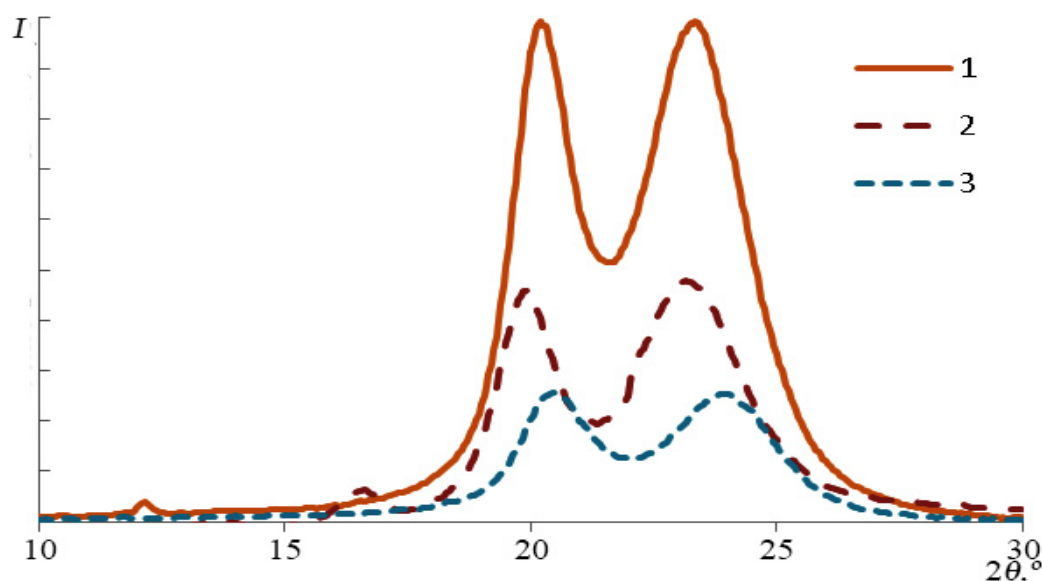


Рисунок 2 — Рентгеновские дифрактограммы исходного (1) и биомодифицированных волокон (кривые 2, 3 – образцы 1 и 6 соответственно, согласно табл. 2)

Fig. 2 — X-ray diffraction patterns of unmodified (1) and biomodified fibers (2 – sample 1 *B. brevis*, 7 days; 3 – sample 6 *B. mesentericus*, 14 days)

Рентгенограммы образцов содержат два интенсивных кристаллических пика. В сравнении с необработанным волокном (рентгенограмма 1), относительная интенсивность биомодифицированных образцов снижается (рентгенограммы 2 и 3), полуширина данных пиков увеличивается, снижается площадь аморфного гало под ними. Наблюдается смещение пиков рентгенограммы 3 относительно пиков рентгенограммы 1 и 2. Угол 2θ для первого пика — $20,0^\circ$ (необработанное волокно), $19,9^\circ$ (образец 1), $20,5^\circ$ (образец 6); угол 2θ для второго пика — $23,5^\circ$ (необработанное волокно), $23,2^\circ$ (образец 1), 24° (образец 6). Смещение пиков для образца 6 достигает $0,5^\circ$, что может свидетельствовать об изменении химической структуры образцов в процессе биомодифицирования.

Анализ рентгенограмм показывает, что, в сравнении с исходными образцами (степень кристалличности 42%), кристалличность биомодифицированных волокон в зависимости от режимов биомодифицирования, как и следовало ожидать, снижается до $33,14\%$ (образец 6), т. е. почти на 20% , что говорит о снижении степени молекулярного упорядочения у модифицированных образцов.

Краевой угол смачивания (θ) характеризует процесс взаимодействия поверхности волокна с расплавом полимера. В процессе биомодифицирования поверхность волокна насыщается полярными гидрофильными группами ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) [10]. Логично ожидать, что сила взаимодействия с мало- и неполярными полимерными матрицами будет снижаться. Полученные экспериментальные данные подтверждают данный вывод. Равновесный θ биомодифицированных образцов волокон к ПЭФ и ПЭНП преимущественно увеличивается по сравнению с контрольным (табл. 3). Увеличение θ для ПЭФ достигает 45% (образец 3), а θ для ПЭНП — 35% (образец 2).

Таблица 3 — Краевой угол смачивания
Table 3 — Wetting angle

Образец	Контроль	1	2	3	4	5	6
θ° , ПЭФ	38,97	35,18	55,73	56,53	49,83	54,6	47,13
θ° , ПЭНП	28,13	29,23	37,95	35,76	31,54	35,17	34,87

Топография поверхности

Характер поверхности полиамидных волокон изучали с помощью лазерной и атомно-силовой микроскопии. На рис. 3 показана поверхность необработанного (а) и биомодифицированного (б) образцов, полученных с помощью лазерного конфокального микроскопа. Как видно, на поверхности волокна в процессе биомодифицирования появляются неровности: впадины и наросты. Более подробно качественно и количественно описать структуру поверхности исследуемых образцов позволяет метод атомно-силовой микроскопии. На рис. 4 показано двухмерное и трехмерное изображение поверхности в черно-белой шкале, а также профиль поверхности (рис. 5) вдоль выделенного на рис. 4 линией направления. После биомодифицирования на поверхности образцов волокон наблюдаются дефекты различной формы (сферической, эллипсоидной, пирамидоидальной и т. д.) и размера (от нескольких нм до $1,5$ мкм). По профилю поверхностей заметно, что после биомодифицирования значительно возрастает количество дефектов, увеличивается диапазон значений высоты поверхности по оси y , максимальное значение для модифицированной поверхности — $0,2$ мкм (рис. 4, б), для немодифицированной — $0,072$ мкм (рис. 4, а).

Количественные показатели топографии поверхностей армирующих волокон в процессе биомодифицирования существенно изменяются. В частности (табл. 4), среднее квадратическое отклонение (R_q) контрольного образца составляет $8,1$ нм,

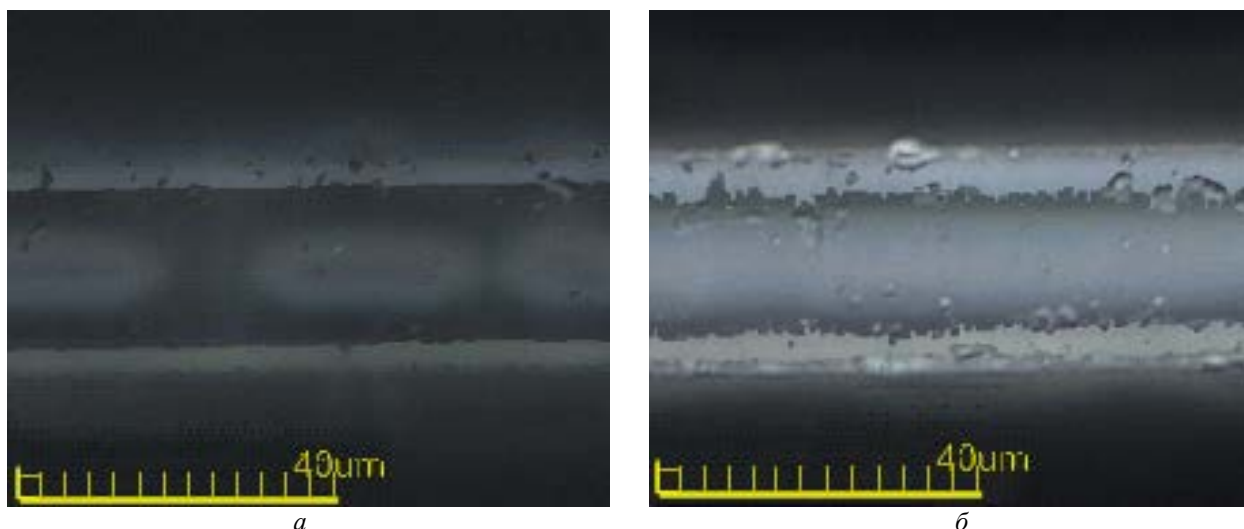


Рисунок 3 — Изображения немодифицированного образца (а) и модифицированного (образец 2) (б)
Fig. 3 — Images of the unmodified sample (а) and the modified (sample 2) (б)

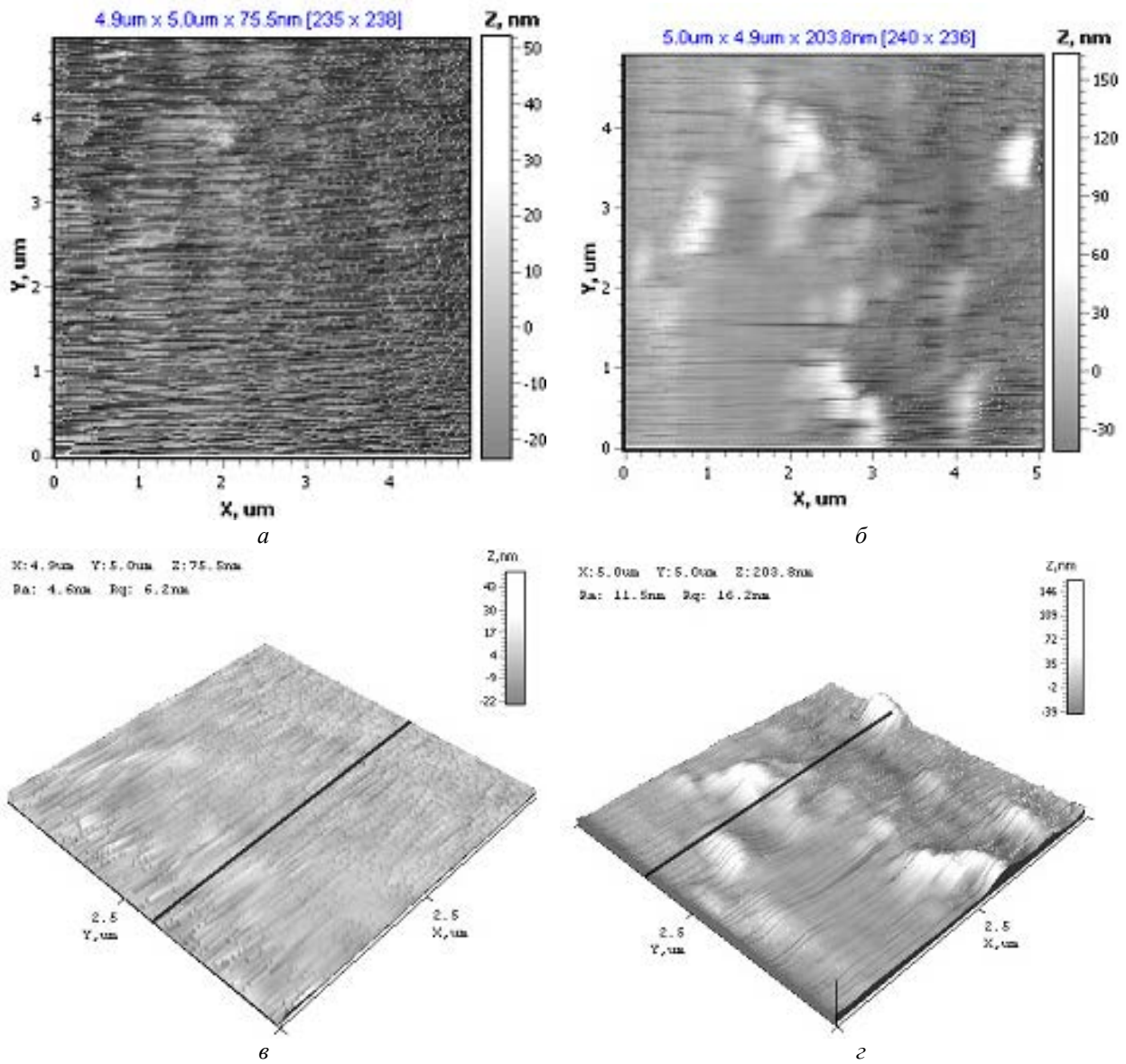


Рисунок 4 — АСМ изображения поверхности немодифицированного (*a, в*) и модифицированного образца (образец 2) (*б, г*)
 Fig. 4 — AFM images of the unmodified sample (*a, в*) and the modified (sample 2) (*б, г*)

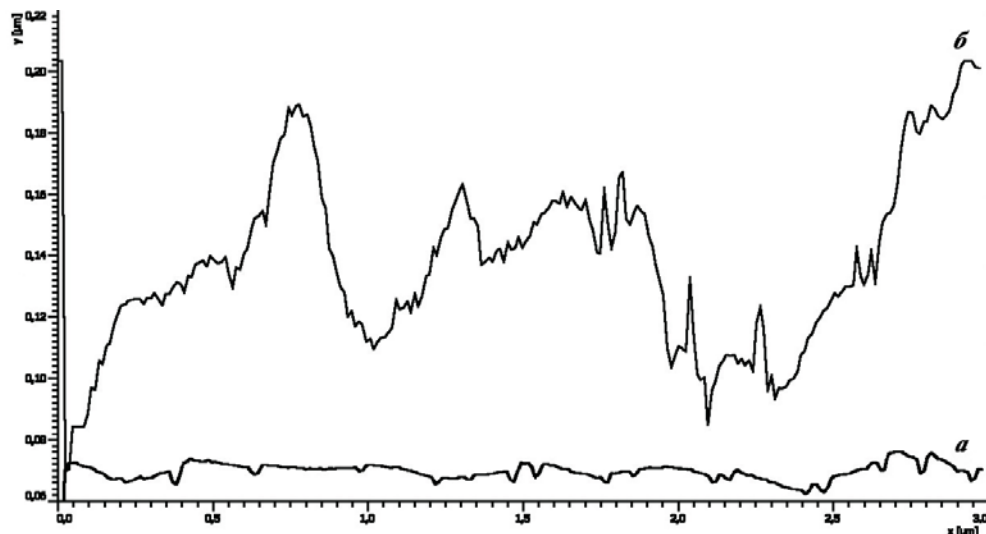


Рисунок 5 — Характерный профиль поверхности немодифицированного (*a*) и модифицированного образца (образец 2) (*б*)
 Fig. 5 — Surface Profile of the unmodified sample (*a*) and the modified (sample 2) (*б*)

после биомодифицирования в зависимости от выбранного режима этот показатель увеличивается в 3,7 раза (29,57 нм образец 2), что свидетельствует об увеличении разности между значениями высоты поверхности (z). Площадь поверхности биомодифицированных волокон (S) увеличивается в 2,3 раза (образец 2) по сравнению с площадью контрольного образца.

Таблица 4 — Параметры поверхности волокон
Table 4 — Parameters of the fibers surface

Номер образца волокна	$z_{ср}$, нм	R_q , нм	S , мкм ²
Контроль	67,00±4,12	8,10±1,1	25,24±1,9
1	292,53±6,81	37,31±2,98	48,90±4,38
2	258,36±7,58	29,57±1,87	57,36±3,67
3	266,28±9,33	30,86±1,54	30,17±2,57
4	170,06±6,87	18,67±0,90	41,33±1,98
5	110,90±1,90	10,21±1,98	29,74±3,78
6	275,49±4,98	24,61±1,67	47,60±3,69

Физико-механические свойства

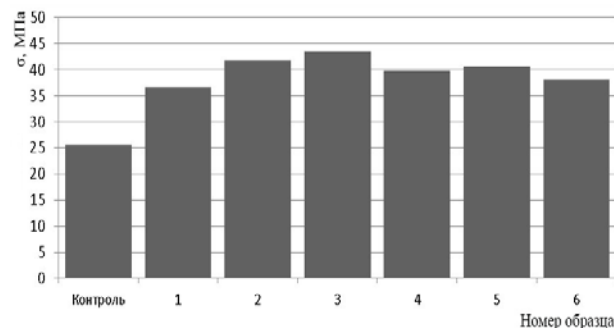
Результаты исследований деформационно-прочностных характеристик при растяжении волокон представлены в табл. 5.

После биомодифицирования прочность при растяжении снижается от 2,6 до 6% и практически не изменяется для образца 5. Относительное удлинение возрастает для образца 2 (11%), в остальных образцах изменяется незначительно (до 5%, что в пределах значений, приводимых производителями исследуемых полиамидных волокон). Статистическая погрешность при измерении σ_p составляет в среднем 6%. Таким образом, непродолжительное воздействие (7–14 сут) исследуемых штаммов на полиамидное волокно незначительно влияет на его прочностные свойства.

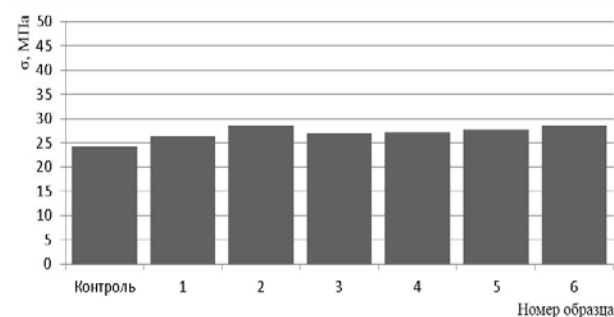
Графическое изображение изменений адгезионной прочности при сдвиге системы волокно ПА6–ПЭНП и системы волокно ПА6–ПЭФ показано на рис. 6, а, б.

Анализ результатов измерения адгезионной прочности показывает, что в обоих случаях прочность адгезионных соединений по сравнению с контрольными образцами увеличивается: в системе волокно ПА6–ПЭФ до 69% (образец 3), а в системе волокно ПА6–ПЭНП — до 18% (образец 2). Статистическая погрешность 10%. Показатели ад-

гезионной прочности для системы волокно ПА6–ПЭФ выше, чем в системе волокно ПА6–ПЭНП, что связано, вероятно, с полярностью ПЭФ и полиамидного волокна и неполярностью ПЭНП.



а



б

Рисунок 6 — Изменение адгезионной прочности при сдвиге: а — система ПА6–ПЭФ, б — система ПА6–ПЭНП
Fig. 6 — Change of adhesive strength in shear of a — system PA6–PEF, б — system PA6–LDPE

Коэффициент корреляции прочности адгезионного соединения и площади поверхности для системы волокно ПА6–ПЭНП — 0,6; волокно ПА6–ПЭФ — 0,7, что свидетельствует о прямой умеренной и тесной зависимости между данными параметрами.

Выводы

Биомодифицирование полиамидных волокон воздействием микроорганизмов в жидких питательных средах позволяет изменить молекулярную структуру и геометрию поверхности волокон, в несколько раз увеличивая шероховатость и площадь контакта, таким образом улучшая молекулярно-адгезионное и механическое взаимодействие с термопластичными полимерными матрицами.

Таблица 5 — Деформация и прочность волокон при растяжении
Table 5 — Deformation and strength of the tensile fibers

Номер образца	Контроль	1	2	3	4	5	6
σ_p , МПа	779,10±6,80	758,30±7,20	737,50±7,00	748,50±7,10	743,40±6,90	780,70±7,00	746,60±7,10
ε , %	66,87±6,12	68,42±5,11	77,97±5,98	61,90±5,78	65,93±6,86	69,10±6,34	62,47±7,01

Обозначения

АСМ — атомно-силовая микроскопия; МПБ — мясо-пептонный бульон; ПАБ — полиамид 6; ПЭНП — полиэтилен низкой плотности; ПЭФ — полиэфир низкоплавкий; СС — минимальная синтетическая среда; I — относительная интенсивность; R_q , нм — среднее квадратическое отклонение; S , м² — площадь поверхности; z , нм — высота поверхности; ε , % — относительное удлинение; θ , ° — краевой угол смачивания; σ_p , Н·м/кг — прочность при растяжении.

Литература

1. Песецкий С. С., Мышкин Н. К. Полимерные композиты многофункционального назначения: перспективы разработок и применения в Беларуси // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. №4. С. 6–29.
2. Pluddemann E. P. *Interfaces in Polymer Matrix Composites*. NY: Academic Press, 1974. 291 p.
3. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия, 1991. 260 с.
4. *Adhesive Joints: Formation, Characteristics and Testing* / ed. K. L. Mittal. New-York; London: Springer Science & Business Media, 2002. 398 p.
5. Корзов И. М., Алентьев А. Ю., Богданов Ю. Г., Костина Ю. В., Шапагин А. В. Связь энергетических характеристик межфазных границ «волокно-связующее» с прочностью полимерных композитов // Вестник Московского университета им. М. В. Ломоносова. Серия 2, Химия. 2010. Т. 51. №6. С. 462–469.
6. Яхьяева Х. Ш., Заиков Г. И., Тебердяев Т. Р., Улитин И. П., Стоянов О. В., Козлов Г. В. Структурные основы межфазной адгезии в полимерных композитах // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Вып. 5. Т. 15. С. 68–70.
7. Свириденко А. И., Аверук Ж. И., Сечко А. Э., Фридрих К. Методы исследования свойств основных компонентов межфазных областей термопластичных композитов // Материалы. Технологии. Инструменты. 2009. Т. 5. №1. С. 81–85.
8. Свириденко А. И., Сиротина Т. К., Мешков В. В. Биохимическая модификация полимерных материалов // Доклады Академии наук СССР. 1988. №3. С. 666–669.
9. Sviridenok A. I., Meshkov V. V., Pisanova E. V., Kestelman V. N. Improvement of polymer adhesion by biochemical treatment // *Adhesion science and Technology*, 1997, pp. 839–849.
10. Свириденко А. И., Ринкевич И. М., Арцукевич А. Н. Модифицирование поверхности полиамидных волокон при бактериальном воздействии // Доклады Академии наук Беларуси. 1994. Т. 6. С. 52–56.
11. Свириденко А. И., Чижик С. А., Кравцевич А. В., Суцлов А. Г., Шашура Л. И., Русецкий В. А. Модернизация метода «pull-out» исследования прочности адгезионного соединения «армирующее волокно-термопластичная матрица» // Вестник Гродненского государственного университета им. Янки Купалы. 2018. Т. 7. № 1. С. 62–74.
12. Yamano N., Nakayama A., Kawasaki N., Yamamoto N., Aiba S. Mechanism and characterization of polyamide 4 degradation by *Pseudomonas* sp. // *Journal of Polymers and the Environment*, 2008, no. 16(2), pp.141–146.
13. Tokiwa Y., Calabia B. P., Ugwu C. U., Aiba S. Biodegradability of plastics // *International journal of molecular sciences*, 2009, no. 10(9), pp. 3722–3742.
14. Esikova T., Ponomareva O., Baskuno, B., Taran S. and Boronin A. Transformation of low-molecular linear caprolactam oligomers by caprolactam-degrading bacteria // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, no. 87(9), pp.1284–1290.
15. Rajoo S., Ahn J. O., Lee H. W. and Jung J. K. Isolation and characterization of a novel ε -caprolactam-degrading microbe,

Acinetobacter calcoaceticus, from industrial wastewater by chemostat-enrichment // *Biotechnology letters*, 2013, no. 35(12), pp. 2069–2072.

16. Есикова Т. З., Таран С. А. Новый штамм *Gulosibacter* sp. BS4-деструктор ε -капролактама и олигомеров нейлона-6 // *Микробиология*. 2016. № 85(5). С. 613–616.
17. Komarovskaya Y., Yuhnevich G., Burd V., Mystkowska J., Karalus W., Dambrowski J. R. Bacteria of the genus *Bacillus* as a method of directed modification of polycaprolactam fibers // *Chemical Technology*, 2017, vol. 68, no. 1, pp. 63–67.
18. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Софьина С. Ю., Темникова Н. Е. Способы защиты материалов от биоповреждений // Вестник Казанского технологического университета. 2012. № 8. С. 167–172.

References

1. Pesetskiy S. S., Myshkin N. K. Polimernye kompozity mnogofunktsional'nogo naznacheniya: perspektivy razrabotok i primeneniya v Belarusi [Polymer composites of multifunctional use: prospects for development and application in Belarus]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2016, vol. 2, no. 4, pp. 6–29.
2. Pluddemann E. P. *Interfaces in Polymer Matrix Composites*. NY: Academic Press, 1974. 291 p.
3. Lipatov Yu. S. *Fiziko-khimicheskie osnovy napolneniya polimerov* [Physicochemical basis of polymer filling]. M.: Khimiya Publ., 1991. 260 p.
4. *Adhesive Joints: Formation, Characteristics and Testing* / ed. K. L. Mittal. New-York; London: Springer Science & Business Media, 2002. 398 p.
5. Korzov I. M., Alent'ev A. Yu., Bogdanov Yu. G., Kostina Yu. V., Shapagin A. V. Svyaz' energeticheskikh kharakteristik mezhfaznykh granits «volokno-svyazuyushchee» s prochnost'yu polimernykh kompozitov [Relationship between the energy characteristics of the interphase boundaries "fiber-binder" with the strength of polymer composites]. *Vestnik Moskovskogo universiteta im. M. V. Lomonosova. Seriya 2, Khimiya*, 2010, vol. 51, no. 6, pp. 462–469.
6. Yakh'yaeva, Kh. Sh., Zaikov G. I., Teberdyayev T. R., Ulitin I. P., Stoyanov O. V., Kozlov G. V. Strukturnye osnovy mezhfaznoy adgezii v polimernykh kompozitakh [Structural basis of interphase adhesion in polymer composites]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, vol. 5, no. 15, pp. 68–70.
7. Sviridenok A. I., Averk Zh. I., Sechko A. E., Fridrikh K. Metody issledovaniya svoystv osnovnykh komponentov mezhfaznykh oblastey termoplastichnykh kompozitov [Methods for studying the properties of the main components of the interphase regions of thermoplastic composites]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty*, 2009, vol. 5, no. 1, pp. 81–85.
8. Sviridenok A. I., Sirotina T. K., Meshkov V. V. Biokhimicheskaya modifikatsiya polimernykh materialov [Biochemical modification of polymeric materials]. *Doklady Akademii nauk SSSR*, 1988, no. 3, pp. 666–669.
9. Sviridenok A. I., Meshkov V. V., Pisanova E. V., Kestelman V. N. Improvement of polymer adhesion by biochemical treatment. *Adhesion science and Technology*, 1997, pp. 839–849.
10. Sviridenok A. I., Rinkevich I. M., Artsukevich A. N. Modifikirovanie poverkhnosti poliamidnykh volokon pri bakterial'nom vozdeystvii [Modification of the surface of polyamide fibers during bacterial exposure]. *Doklady Akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 1994, vol. 6, pp. 52–56.
11. Sviridenok A. I., Chizhik S. A., Kravtsevich A. V., Suslov A. G., Shashura L. I., Rusetskiy V. A. Modernizatsiya metoda "pull-out" issledovaniya prochnosti adgezionnogo soedineniya "armiruyushchee volokno-termoplastichnaya matritsa" [Modernization of the "pull-and-from" method for studying the strength of the adhesion compound "reinforcing fiber-thermoplastic matrix"]. *Vestnik Grodnenskogo gosudarstvennogo universiteta im. Yanki Kupaly*, 2018, vol. 7, no. 1, pp. 62–74.
12. Yamano N., Nakayama A., Kawasaki N., Yamamoto N., Aiba S.

- Mechanism and characterization of polyamide 4 degradation by *Pseudomonas* sp. *Journal of Polymers and the Environment*, 2008, no. 16(2), pp.141–146.
13. Tokiwa Y., Calabia B. P., Ugwu C. U., Aiba S. Biodegradability of plastics. *International journal of molecular sciences*, 2009, no. 10(9), pp. 3722–3742.
 14. Esikova T., Ponamoreva O., Baskuno, B., Taran S. and Boronin A. Transformation of low-molecular linear caprolactam oligomers by caprolactam-degrading bacteria. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2012, no. 87(9), pp. 1284–1290.
 15. Rajoo S., Ahn J. O., Lee H. W. and Jung J. K. Isolation and characterization of a novel ϵ -caprolactam-degrading microbe, *Acinetobacter calcoaceticus*, from industrial wastewater by chemostat-enrichment. *Biotechnology letters*, 2013, no. 35(12), pp. 2069–2072.
 16. Esikova T. Z., Taran S. A. Novyy shtamm *Gulosibacter* sp. BS4–destruktor epsilon-kaprolaktama i oligomerov neylona-6 [A new strain of *Golosibacter* sp. BS4–destructor of epsilon-caprolactam and nylon-6 oligomers]. *Mikrobiologiya*, 2016, no. 85(5), pp. 613–616.
 17. Komarovskaya Y., Yuhnevich G., Burd V., Mystkowska J., Karalus W., Dambrowski J. R. Bacteria of the genus *Bacillus* as a method of directed modification of polycapramide fibers. *Chemical Technology*, 2017, vol. 68, no. 1, pp. 63–67
 18. Pekhtasheva E. L., Neverov A. N., Zaikov G. E., Sofina S. Yu., Temnikova N. E. Sposoby zashchity materialov ot biopovrezhdeniy [Methods for protecting materials from biomagnes]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2012, no. 8, pp. 167–172.

Поступила в редакцию 28.06.2018

© Я. В. Комаровская, А. И. Свириденко, В. Н. Бурдь, Л. И. Шашура, 2018