

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

УДК 677.494.745.32.001.73+547.965

РАШИДОВ ВАХОБ НОДИРЖОНОВИЧ
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА БЕЛКОВЫМИ
ВЕЩЕСТВАМИ

Специальность: 5А320402- Химическая технология органических веществ
(технология химических волокон)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание академической
степени магистра

Научный руководитель:
Доц, д.т.н. Худайбердиева Д.Б.

« _____ » _____ 2014г.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Глава I. Литературная часть	7
1.1. Свойства и область применения ПАН волокна	7
1.2. Особенности свойств белковых веществ	18
1.3. Физико-химические основы структуры фибриллярных белков	21
Выводы	50
2. Глава 2. Объекты и методы исследования	51
2.1. Объекты исследований и использованные материалы	51
2.2. Определение влажности волокнистого материала	51
2.3. Определения содержания азота	52
2.4. Приготовления прядильного раствора	54
2.5. Определения белка в модифицированном волокне	54
2.6. Определение полимера	55
2.7. Формование волокна на малой лабораторной установке (МУЛ)	56
2.8. Методы исследования структурно-механических свойств нитей	57
2.9. Характеристика использованных реактивов и красителей	58
2.10. Характеристика катионных красителей	58
2.11. Крашение катионными красителями ПАН волокна	59
2.12. Крашение модифицированного волокна нитрон активными красителями	60
2.13. Методика определения устойчивости окраски к действию раствора мыла	61
2.14. Методика испытания качества окраски к действию пота	61
2.15. Методика испытания качества окраски к трению	61
2.16. Определение неровноты крашения	61
2.17. Определение интенсивности окраски	62
2.18. Определение красителя на волокне	62
2.19. Определение коэффициента диффузии красителя	63
2.20. Определение сорбционных свойств	63
2.21. Рентгеноструктурный анализ модифицированного волокна	64
2.22. Оценка точности измерения	64
3. Глава 3. Изучение модификации волокна нитрон белковыми веществами	68
3.1. Исследование возможности модификации ПАН волокна белковыми веществами	68
3.2. Исследования влияния модификатора на эксплуатационные свойства ПАН-волокна.	72
3.3. Исследования структурно-сорбционные свойства модифицированного волокна нитрон	80
Выводы	83
4. Список используемой литературы	84

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы: Мировая тенденция развития сырьевой базы текстильной промышленности свидетельствует о том, что дальнейшее её расширение будет основываться на увеличении доли химических волокон, особенно синтетических. Промышленность химических волокон по ассортименту, физико-механическим и другим показателям волокон способен удовлетворить потребность всех отраслей промышленности и сельского хозяйства. В этой связи нет острой нужды для синтеза новых волокнообразующих полимеров и разработки новых технологии получения волокон на их основе. Задача сегодняшнего дня заключается в расширении областей применения существующих полимеров, в частности волокон путем улучшения их свойств и расширения ассортимента изделий из них [1].

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов в своей публикации «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» указывает дальнейшее ускоренное проведение модернизации, технического и технологического перевооружения предприятий. Широкое внедрение современных гибких технологий это, прежде всего, касается базовых отраслей экономики, экспортоориентированных и локализуемых производств [2].

По сравнительно короткую историю полиакрилонитрильные (ПАН) волокна завоевали прочные позиции на текстильных рынках и среди многотонажных синтетических волокон занимают третье место - после полиамидных и полиэфирных, развитие производства ПАН - волокон обусловлено дешевизной и доступностью сырьевой базы, сравнительной простотой технологического процесса получения и ценными потребительскими свойствами этих волокон.

Республика Узбекистан имеет возможность расширить области применения ПАН волокна нитрон, получаемого из сополимера акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты. В связи с ростом

спроса на полиакрилонитрильное волокно рассматривается вопрос увеличения его выпуска. Улучшение и придания новых свойств этому волокну даст возможность использовать его для получения спецодежды и широкого ассортимента технических тканей.

Синтетические волокна используются для производства тканей и изделий бытового и технического назначения. Волокна в чистом виде и в смеси используются для выработки тканей, нетканых материалов, при производстве ковровых изделий, тарных и мебельных тканей, тканей защитной одежды, гардинно-тюлевых изделий. По многим свойствам синтетические волокна существенно превосходят природные, что делает их незаменимыми в отдельных отраслях экономики. Обладая ряд ценными свойствами - высокой механической прочностью, тепло - светостойкостью, малой теплопроводимостью и т.д., имеют некоторые недостатки - слабую крашиваемость, высокую электризуемость, малую гигроскопичность, что ограничивает применения этого вида текстильного сырья. Естественно, что изыскание путей существенного улучшения свойств ПАН - волокон представляет значительный не только научный, но и практический интерес.

Степень изученности проблемы. Химической и физической модификации ПАН - волокна белками, методом смешивания и поверхностной обработки; облагораживанию смесовых текстильных материалов, посвящены работы отечественных, российских и зарубежных ученых.

В поиске путей решения рассматриваемой проблемы особое внимание заслуживают исследования ученых республики, посвященных модификации ПАН - волокна белками шелка и развитию научных основ безотходной технологии и рационального использования отходов натурального шелка. В этих работах освещены вопросы взаимодействия белка натурального шелка с ПАН – волокном, механизм фиксации фрагментов отходов натурального шелка в нитроновом волокне.

Исследований по модификации ПАН волокна коллагеном путем формования волокна из смесового раствора предназначен для получения волокна медицинского назначения.

В основном, проведенные исследования в области модификации ПАН волокна белками осуществляется путем формования волокна из смесового раствора или же поверхностной обработкой. Предложенные способы модификации усложняет технологию и требуется специального приготовления модифицирующего раствора.

Цель исследования:

Изучения процесса модификации полиакрилонитрильного волокна белковыми веществами.

Для достижения намеченных целей были поставлены следующие **задачи**:

- изучение возможности модификации геля волокна ПАН в процессе формования;
- исследования влияния природы модифицирующего агента на структурообразование ПАН волокна;
- исследования влияния модификации на физико-механические и эксплуатационные свойства ПАН волокна;
- установление оптимальных параметров модификации ПАН волокна растворами белка;
- изучение влияния модифицирующего агента на качество крашения ПАН волокна.

Научная новизна работы.

- способ и параметры модификации свежесформованных ПАН волокон;
- механизм взаимодействия модифицирующего агента с ПАН волокном;
- комплексные исследования по оценке влияния состава и природы модифицирующих агентов на структуру, деформационно-прочностные свойства и качество крашения ПАН волокна.

Объект и предмет исследования. Полиакрилонитрильное волокно, водные растворы белка, модификация ПАН волокна.

Методы исследования. Физико-механические и физико-химические методы исследования, в частности химический анализ, спектральный и микроскопия.

Практическая значимость работы

- разработаны параметры модификации ПАН волокон растворами белка текстильного назначения, обеспечивающие улучшения гигроскопические свойства, окрашиваемости с сохранением комплекса эксплуатационных свойств;

- предложена технология использующие сточные воды, содержащий белок шелковой и кожевенной промышленности решает важную проблему: облегчение процессов очистки сточных вод.

Апробация работы. Основные положения магистерской диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в __ печатных работах, в том числе _ статьей и __ тезисов докладов.

Объем и структура работы:

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы включающего _89_ наименования отечественных и зарубежных источников. Магистерская диссертация изложена на _91_ страницах машинописного текста, содержит _7_ таблиц и _10_ рисунков.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Свойства и область применения ПАН волокна

Важной составной частью промышленности химических волокон является производство волокон на основе сополимеров акрилонитрила (ПАН волокон). В последнее время общемировой тенденцией в области производства ПАН волокон является увеличение доли волокон со специальными свойствами (до 25-35%) [3].

Как было, сказано обладая целым ряд ценных свойств – высокой механической прочностью, термо и светостойкостью, малой теплопроводимостью и т.п. ПАН волокна имеют и некоторые недостатки – слабую крашимаемость, хрупкость, высокую электризуемость, малую гигроскопичность, что ограничивает применение этого интересного вида сырья в текстильной промышленности. Естественно, что изыскание путей существенного улучшения свойств ПАН-волокон представляет значительный не только научный интерес, но и практический.

Применение ПАН волокон в текстильной промышленности позволяет обогатить ассортимент бытовых тканей за счет придания им объемности, шерстоподобного грифа и мягкости. С этой целью важно создание принципиально нового ассортимента пряжи, тканей и трикотажных полотен на основе ПАН волокон. Получение ПАН волокон с заданными свойствами: крашимаемое, эластичное, антистатическое, бактерицидное, термостойкое и др. является важнейшей теоретической и практической задачей химиков технологов. Как показали исследования последних лет, решение этой цели в значительной мере связано с химической и физической модификацией структуры ПАН [4,5]. В связи с этим расширение ассортимента выпускаемых в Республике, волокон данного типа представляется весьма важной задачей, связанной с решением целого ряда социально-хозяйственных проблем.

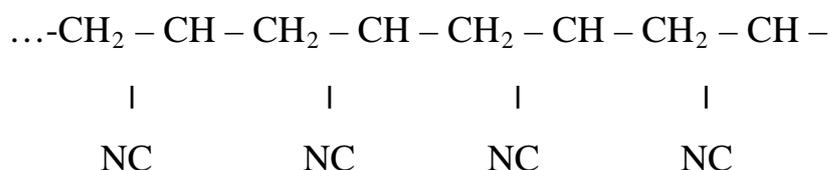
Разнообразие вариантов способов получения, широкие возможности изменения составов сополимеров и физико-химических модификации

определяют чрезвычайно большой ассортимент полиакрилонитрильных волокон.

Полиакрилонитрильным (ПАН) волокном называют волокно полученный из полиакрилонитрила и сополимеров, содержащих более 85% по массе акрилонитрила. Иногда к ПАН волокнам относят и модакриловые волокна.

Впервые ПАН-волокно было получено в США в 1944 году, а в 1950 году в ГДР и ФРГ освоено промышленное производство этого волокна и начался массовый выпуск его под названием орлон [6]. В странах СНГ, ПАН-волокно было получено в Ленинградском текстильном институте в 1950 году и получило название – нитрон.

Гомополимер ПАН может быть получен путем радикальной цепной полимеризации акрилонитрила. Строение макромолекулы ПАН может быть представлено следующим образом [7]:



Полимер отличается высокой полидисперсностью, имеет молекулярную массу 40000-60000, плотность его 1130-1160 кг/м³, температура стеклования 80 °С, хотя полимер, по-видимому, не способен кристаллизоваться. Для волокна характерна высокая ориентация макромолекул, большая плотность структуры, высокая энергия межмолекулярного взаимодействия за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей.

ПАН волокна текстильного назначения производят, как правило, из тройных сополимеров: акрилонитрил, сомономер (6-12%), повышающий растворимость сополимера, эластичность и усадочность волокна (метилакрилат, метилметакрилат, винилацетат, итаконовой кислоты и др.), и

сомономер (1-3%), придающий волокну сродство к определенной группе красителей (напр., аллилсульфонат и итаконовая кислота к катионным красителям, (винилпиридин кислотным). Полиакрилонитрильные волокна технического назначения производят в основном из двойных сополимеров (содержание акрилонитрила > 90%) или гомополимера.

В промышленности полиакрилонитрильные волокна формуют из растворов по сухому или мокрому способу. В качестве растворителей в обоих способах формования используют ДМФА, для мокрого способа - также диметилацетамид, ДМСО и водные растворы этиленкарбоната (85%-ный), , $ZnCl_2$ (60%-ный), HNO_3 (65-70%-ные). Растворы получают либо растворением продуктов гетерогенной полимеризации, либо в результате гомогенной полимеризации акрилонитрила и сомономеров в растворе.

При мокром способе формования полиакрилонитрильных волокон используют растворы с концентрацией полимера 10-25% по массе. Раствор продавливают в виде струек через отверстия фильеры в осудительную ванну, представляющую смесь растворителя с осадителем полимера (как правило, с водой). В результате диффузионного массообмена между струйками раствора и осадительной ванной происходит изменение состава раствора, приводящее к осаждению полимера в виде гель-волокон. Сформованные волокна подвергают ориентационной вытягиванию и тем же обработкам, что и полиакрилонитрильные волокна, полученные по сухому способу.

Скорости формования (выхода из осадительной ванны) полиакрилонитрильные волокна по мокрому способу значительно ниже, чем по сухому способу, и составляют 5-20 м/мин. Поэтому производство полиакрилонитрильных волокон по мокрому способу осуществляется непрерывно на линиях, включающих весь набор машин и аппаратов, необходимых для формования и отделки полиакрилонитрильных волокон, т. е. от прядильной машины до гофрировочных и резательных. Скорость выпуска готового волокна с линий составляет 40-120 м/мин [8,9].

Специфическая особенность свежесформованных полиакрилонитрильных волокон, полученных по мокрому способу, большая пористость (50-60% объема) и развитая внутренняя поверхность геле-волокон. Это создает возможность быстрого (в течение секунд) и равномерного крашения (т. наз. крашения "в геле"-см. Крашение волокон), отбеливания, введения внутрь волокна различных модификаторов или других добавок, например солей металлов для повышения электропроводности. В результате последнего сушки и удаления влаги поры закрываются (смыкаются стенки) и таким образом происходит фиксация введенного красителя, отбеливателя или других модификаторов. Красители, матирующие агенты и отбеливатели можно также вводить и в прядильный раствор - крашение в массе, как при мокром, так и при сухом формовании. Обычно этот способ крашения используют для получения наиболее темных окрасок. Для крашения полиакрилонитрильных волокон, формируемых по мокрому способу, в темные тона все большее применение находит комбинированное крашение, при котором сочетается крашение в массе сравнительно дешевым пигментом (например, техническим углеродом) для создания фона и окончательное крашение в гелеобразном состоянии со значительно меньшим расходом красителя. Наиболее широко для крашения полиакрилонитрильных волокон и изделий из них используют катионные красители [10,11].

Полиакрилонитрильное волокно формируют по сухому концентрацией полимера 20-35% по массе. Нагретые до 100-130⁰С растворы продавливают через отверстия фильеры в воздушную шахту прядильной машины, где образуются волокна в результате испарения растворителя из струек раствора. В шахте поддерживается температура 200-280⁰С. Полностью удалить растворитель из полиакрилонитрильных волокон в шахте не удастся, и выходящие из нее волокна могут содержать до 12% по массе ДМФА. Их подвергают ориентационной вытягиванию в 5-8 раз и принимают на шпули или в контейнеры со скоростью 200-600 м/мин. Дальнейшая отделка

полиакрилонитрильных волокон проводится при меньших скоростях (до 150 м/мин) на других машинах.

Отделочные операции включают отмывку от растворителя, сушку, тепловые обработки для регулирования и фиксации усадочности, заключающиеся в кратковременном прогреве волокна при температурах выше температуры стеклования с регулируемым натяжением (или усадкой), а также обработку ПАВ для регулирования фиксации свойств, уменьшения жесткости и электризуемости волокон [12,13].

Полиакрилонитрильные волокна выпускают главным образом штапельные или жгут. Нити составляют менее 1% от производства всех полиакрилонитрильных волокон.

При производстве штапельного полиакрилонитрильного волокна нити со шпуль или из контейнеров объединяют в жгуты, линейная плотность которых составляет 50-120 текс. Дальнейшие обработки жгутов проводятся непрерывно на линиях, включающих последовательно расположенные машины и аппараты. Отделанные жгуты гофрируют для придания волокнам извитости, необходимой при текстильной переработке, укладывают в товарный контейнер (жгут) или режут на отрезки (штапельки) определенной длины (резаное волокно) и упаковывают.

Технико-экономические показатели производства лучше при выработке штапельных полиакрилонитрильных волокон по мокрому способу формования. По этой причине и поскольку полиакрилонитрильные волокна выпускают главным образом в виде жгутов и резаных волокон, доля полиакрилонитрильных волокон, получаемых по сухому способу формования, составляет менее 20%. Кроме того, достоинства мокрого способа - возможность крашения и модификации волокон "в геле".

Высокая активность вновь образованных в результате фазового распада при нитиобразовании внутренних поверхностей гель-волокон предопределяет возможность реализации эффективного метода придания химическим волокнам специфических свойств - инклюзионной

модификации. Целесообразность технической реализации подобных процессов очевидна, поскольку введение различных неорганических и органических веществ позволяет существенно разнообразить ассортимент выпускаемой продукции и способствует удовлетворению потребности в волокнах специального назначения [4, 5].

Существует мнение, что ПАН-волокно является аморфным полимером. Однако на основании изучения растворимости и дифракции рентгеновских лучей некоторые исследователи относят ПАН-волокно к кристаллизующимся полимерам [14, 15].

ПАН-волокна отличаются мягкостью, шерстистостью, высокой устойчивостью к действию микроорганизмов, малой сминаемостью и способностью сохранять форму изделий, приданную им при термофиксации. К положительным качествам волокна относятся низкий удельный вес и высокая светостойкость. При нагреве выше 165 °С волокно желтеет, хотя и не теряет своей механической прочности. При 250-300 °С происходит пиролиз полиакрилонитрила.

ПАН волокно предназначенный для текстильной промышленности выпускается линейной плотностью от 0,11 до 2,5 текс. Полиакрилонитрильных волокон текстильного назначения имеет прочность 25-34 сН/текс, относительное удлинение 25-40%, модуль деформации при растяжении 3-5 ГПа. Для полиакрилонитрильных волокон технического назначения; прочность 40-70 сН/текс, относительное удлинение 10-25%, модуль деформации при растяжении 5-15 ГПа. Прочность полиакрилонитрильных волокон в мокром состоянии на 15-20% ниже прочности сухого волокна. Усадка полиакрилонитрильных волокон в кипящей воде обычно ниже 5%, хотя выпускаются модификации полиакрилонитрильных волокон с усадкой до 25%, предназначенные для получения, объемной пряжи. Полиакрилонитрильные волокна термостойки до 150-160°С, обладают высокой свето- и атмосферостойкостью, устойчивы к действию микроорганизмов, а также кислот и щелочей низкой концентрации, многих

органических растворителей, (CCl_4 , бензин, ацетон, трихлор- и тетрахлорэтилен и др.), разрушаются в феноле, м-крезоле, формалине.

Большую часть полиакрилонитрильных волокон используют в чистом виде или смесях с шерстью для изготовления верхнего трикотажа. При этом существенно, что деформационные (кривая нагрузка - удлинение) и теплозащитные свойства полиакрилонитрильных волокон в большей степени, чем у других химических волокон, близки к шерсти. Кроме того, полиакрилонитрильные волокна применяют при производстве искусственного меха и ковров, смесях с шерстью - одежных и драпировочных тканей. В технике ткани из полиакрилонитрильных волокон используют для фильтрации горячих (до 150°C) газов.

В значительном и быстро увеличивающемся объеме полиакрилонитрильных волокон технического назначения применяют в качестве армирующих добавок, а также производство полиакрилонитрильных волокон, предназначенных для переработки в различных виды углеродных волокон.

Известно, что свежесформованные ПАН волокна представляют собой сравнительно рыхло упакованные, одноосно-ориентированные структуры, характеризующиеся развитой внутренней поверхностью. Особенности надмолекулярной организации таких гель-волокон обуславливают доступность полимерного субстрата действию различных реагентов[16].

Основной задачей модифицирования материалов из синтетических полимеров с целью создания волокон и тканей, приближающихся по гигиеническим свойствам к натуральным, является повышение их гидрофильности и окрашиваемости, что может быть решено за счет снижения доли взаимно насыщенных функциональных групп их макромолекул.

Определенный интерес представляет модификация полиакрилонитрила белками. Наличие в макромолекуле белка боковых заместителей основного и кислого характера обуславливает возможность существенного улучшения

накрашиваемости модифицированных белками полиакрилонитрильных волокон.

Многие исследования посвящены модификации химических волокон белками [17,21]. Проведенные исследования показали, что серицин повышает износостойкость тканей из полиэфирных нитей. После обработки серицином гигроскопичность ткани из ПЭ нитей повышается. В среднем капиллярный эффект составляет 26%. Электростатический заряд и период полураспада обработанных серицином тканей выше, чем у необработанных. Эффект обработки сохраняется в течение длительного времени и остается почти одинаковым при увеличении продолжительности промывки. Использование серицина позволяет существенно улучшить антистатичность, гигроскопичность и износостойкость тканей из полиэфирных нитей [17,18].

Разработан композитный энтеросорбент на основе активированного углеродного волокна Белосорб П, обладающий высокой сорбционной активностью к некоторым эндо- и экзотоксинам. В результате выполнения НИР по указанной теме был разработан достаточно простой и надежный способ получения белковой компоненты композиции - фибриллированного фиброина из отходов шелкового производства. Установлено, что увеличение сорбционной активности углеродного волокна достигается модифицированием его поверхности, т.е. путем введения в композицию полимеров карбоксиметилцеллюлозы и фиброина, содержащих активные функциональные группы [19].

Анализ приведенных литературных данных свидетельствует также о том, что модифицированием ПАН - волокон природными белками и другими полимерами можно регулировать окрашиваемость, гигроскопичность, термостойкость, хемостойкость, способность к текстильной переработке.

На основе сополимеризации акрилонитрила с фиброином шелка, содержащим винильные группы, были синтезированы новые акриловые сополимеры. Методами ИК-спектроскопии, ТГА/ДТА и ДСК показано, что сополимеры имеют структуру, сшитую ковалентными связями. Они имеют

высокую термостабильность и абсорбцию влаги более высокую, чем ПАН [20].

В результате исследований, проведенных авторами, была установлена возможность и целесообразность использования белковых отходов для модификации химических волокон, в частности, волокна нитрон. Для этого были последовательно изучены процессы растворения, очистки растворов отходов шелка от механических примесей и гель-частиц, смешения растворов отходов шелка с раствором ПАН-С и формования волокна на их основе [21]. Система ПАН-С-ФН кинетически стабильна, введение в полимерный субстрат до 10÷20% белкового компонента обуславливает улучшение влагопоглощения, крашиваемости и снижение электризуемости волокна. При разработке технологического режима получения модифицированного волокна нитрон, авторы исходили из потенциальной возможности реализации формования на действующих промышленных агрегатах. Но разработанная технология формования модифицированного волокна не нашла промышленного применения из-за трудностей в процессе формования, связанного с образованием осадка белка в процессе осаждения волокна, а также с необходимостью изменения конструкции прядильного оборудования с целью удлинения размера осадительной ванны.

Индийские ученые [22] проводили сополимеризацию на шелковой пряже с применением смеси ММА и МАК. В качестве катализатора применен калий персульфат и церий сульфат аммония и найдены оптимальные параметры процесса прививки. Изучены окрашиваемость модифицированного шелка кислотным, основным и активными красителями. Установлено, что прививка ММА и МАК до крашения приводит к существенным изменениям физико-механических свойств, образованию большего привеса, повышается и качество окраски активными красителями.

Для проведения привитой полимеризации виниловых соединений были использованы окислительно-восстановительные системы: азотно-кислая соль в присутствии спиртов, гликоль, амины и др., $Fe^{+2} + H_2O_2$, γ -

облучения, УФ лучи с $\lambda=170-300$ нм. В качестве инициатора - калий персульфат, перекись бензоила [23].

Привитая сополимеризация шелкового волокна *Antheraea assama* была осуществлена в водной среде с ММА и АА, с использованием системы инициатора Ce^{+IV} . Степень прививания была оценена как функция времени и температуры реакции. Привитые волокна показали отсутствие окрашивания, незначительное уменьшение водопоглощения волокном и увеличение предела прочности [24].

Была проведена работа по прививке ММА на волокно шелка дикого шелкопряда *Antheraea pernyi*. В качестве инициатора использована перекись бензоила и в качестве растворителя - сверхкритический CO_2 [25].

Исследовано влияние триэтиламина и этиленгликоля на эффективность привитой сополимеризации проведенной на свету в присутствии частиц сульфида кадмия. Степень прививки ММА составляла 2-10%, гомополимер ПММА образовывался в количестве 10-20% [26].

С учётом экологических требований проводятся исследования по выделению белка из различных сортов коконов, для дальнейшего применения без использования химических реагентов. Выделение серицина осуществляется при температуре $130\div 250^\circ\text{C}$, под атмосферным давлением в течение $2\div 15$ минут, с последующим высушиванием и замораживанием [59]. С использованием электролиза получают высококонцентрированный раствор фиброина. Эти растворы пригодны для переработки в формовочные изделия (волокна, пленка, сетка и др.) [27].

Разработана экологически чистая безотходная ресурсосберегающая технология переработки отходов шелка с получением фиброина натурального шелка «Шелкопласт» [28]. Шелкопласт - это высококонцентрированный (до 50 %) "твердый" раствор фиброина, полученный смешением шелка с неорганической солью, малым количеством воды и, возможно, модифицирующим синтетическим полимером в интенсивном силовом поле, сохраняющий в течение длительного времени

свои термопластические свойства. Шелкопласт создан как полупродукт для получения волокон, обладающих прочностью и т.п. характеристиками, близкими к эксплуатационным характеристикам натуральных волокон. Из Шелкопласта можно получать и аморфный шелк с заданной молекулярной массой. Техника и технология получения экологически чистых продуктов из отходов шелка носит только информационный характер, что не позволяет анализировать данные и прийти к определенному заключению об эффективности данного метода и полученного продукта.

Немаловажный интерес представляет модификация ПАН другими белками в частности коллагеном.

Применяя современные методы модификации полимеров, а также путем-синтеза привитых сополимеров получают белоксодержащие полимеры специального назначения [29,31].

Авторами разработан способ модификации волокна нитрон раствором отходов натурального шелка, способствующей замене компонентов ванны «мягкой отделки». Показано улучшение ряда физико-химических характеристик волокна нитрон, а именно: электризуемости, увеличения влагопоглощаемости, расширения класса красителей с целью его окрашиваемости, за счет его модификации в процессе отделки растворами отходов натурального шелка. Выяснен механизм фиксации фрагментов белка на волокне[32].

После обработки белок шелка прочно удерживается на поверхности волокна нитрон, улучшая его сорбционные свойства, который приводит к увеличению влагопоглощаемости и к снижению электрического заряда по сравнению с исходным волокном [33].

Показано, что вследствие модификации волокна нитрон отходами натурального шелка происходит расширение ассортимента красителей, используемых для крашения ПАН-волокон, и улучшается его окрашиваемость не только катионными, но и красителями других классов: активными, кислотными и дисперсными [34].

1.2 Особенности свойств белковых веществ

Белки — высокомолекулярные соединения, полностью или большей частью, построенные из аминокислот и составляющие большую часть органических веществ, содержащихся в живой клетке [35].

Несмотря на большое различие в химических свойствах отдельных белков, можно выделить ряд общих признаков, характеризующих этот класс соединений: 1) сходство элементарного состава; 2) высокая молекулярная масса; 3) сходство в свойствах водных растворов растворимых в воде белков со свойствами растворов высокомолекулярных соединений; 4) общность конечных продуктов гидролитического расщепления белков, которыми являются аминокислоты; 5) общность реакций по осаждению и цветных реакций; 6) сходство в общей схеме строения; 7) биологические особенности.

Элементарный состав белков. Независимо от источника происхождения белки содержат такие элементы, как углерод, кислород, водород, азот и незначительное количество серы. Иногда в их состав входят фосфор, железо, медь, иод, цинк, бром, марганец, кальций и другие элементы[36].

Растворы белков. Белки имеют большое сродство к воде и относятся к гидрофильным соединениям. Растворы белков обладают свойствами, характерными для растворов высокомолекулярных соединений.

Белки (за исключением некоторых растительных белков) нерастворимы в органических растворителях (спирте, эфире, ацетоне, бензоле и др.). Основные виды белков опорных тканей, например коллаген, кератин, эластин и ретикулин, нерастворимы в воде, но они набухают в ней, при этом количество поглощенной воды во много раз может превышать их массу.

Белки являются амфотерными электролитами, способными давать соли как с кислотами, так и с основаниями; в кислой среде образуются катионы, а в щелочной — анионы, которые при электрофорезе переносятся к аноду или катоду.

Аминокислотный состав белков. Наиболее эффективным при изучении простейших составных частей белковых веществ оказалось гидролитическое

расщепление, осуществляемое с помощью кислот, щелочей, ферментов; условия гидролиза (концентрация, температура, давление и т. д.) могут быть различны.

Изучение продуктов гидролитического распада белков показало, что в общем, построении белковой молекулы участвует около 20 аминокислот. Всего же их выделено из разных белков около 50. Макромолекулярные цепи белков содержат десятки и сотни остатков этих аминокислот, а разная последовательность их обуславливает многообразие белков.

Аминокислоты представляют собой бесцветные кристаллические вещества, водные растворы которых имеют нейтральную, слабокислую или слабощелочную реакцию.

Классификация белков. В природе существует большое разнообразие белков, как животного, так и растительного происхождения, с различными химическими, физико-химическими и биологическими свойствами.

Все белки делят на два класса: простые белки, или протеины, и сложные белки, или протеиды.

К простым белкам (протеинам) относят протамины, гистоны, проламины, глютелины, альбумины, глобулины и склеропротеины.

К сложным белкам (протеидам) относят нуклео-, фосфо-, хромо-, металло-, липо- и гликопротеиды (муцины и мукоиды) [37].

Протеины состоят исключительно из аминокислот. Протеиды содержат, кроме белковой части, построенной из аминокислот, небелковую, или простетическую, группу. В состав простетической группы могут входить разнообразные соединения — углеводы, фосфорная кислота, витамины и др.

Оба класса белков делят на группы. Простые белки подразделяют главным образом по признаку их различной растворимости в воде и других растворителях. Белок кератин, входящий в состав волоса, шерсти, рогов и копыт относится к простым белкам — склеропротеинам (это белки, выполняющие в организме главным образом опорные функции и играющие огромную роль в образовании скелета и покровных тканей животных).

Сложные белки разделяют по виду их простетической (небелковой) группы.

Кроме этой классификации белков, общепризнано деление их на два класса: 1) глобулярные и 2) фибриллярные .

К глобулярным белкам относятся почти все белки кроме склеропротеинов, к фибриллярным — склеропротеины.

Глобулярные, белки имеют частицы округлой, эллипсоидной формы.

Большинство глобулярных белков растворяется в воде или в слабых солевых и щелочных растворах.

Фибриллярные, или волокнистые, белки имеют частицы в виде тончайших нитей, волоконца. В природных условиях частицы многих волокнистых белков образуют длинные структуры с довольно правильным расположением в направлении оси волокна. Соотношение длины осей у частиц фибриллярных белков резко отличается от соотношения длины осей у глобулярных белков. Некоторые из них имеют длину частиц, в несколько тысяч раз превышающую длину поперечного сечения) [38].

Между глобулярными и фибриллярными белками существуют различные переходные формы. Известен переход шаровидных белков в волокнистые при образовании паутины или шелка.

Волокнистые белки подразделяют на два основных типа:

1) со структурой открытого типа, способной поглотить очень большое количество воды (мокрые волокна, коллаген);

2) со структурой закрытого типа с очень ограниченной способностью поглощать воду (сухие волокна, кератин).

Присутствие в волокне большого количества электровалентных связей обуславливает образование структуры открытого типа, а ковалентных связей образование структуры закрытого типа.

Волокнистые белки, содержащие между главными цепями в основном водородные связи (например, в фиброине шелка), также относятся к сухим волокнам со структурой закрытого типа [39].

1.3. Физико-химические основы структуры фибриллярных белков

Натуральный шелк - весьма совершенный по морфологии аморфно-кристаллический одноосно-ориентированный полимерный материал, характеризующийся определенной структурой.

Высшая структура белка берет свое начало из последовательности связей остаточных радикалов аминокислот, а именно, первичной структуры, и кроме того, функции ферментативного действия, определяющей физико-химическую природу высокомолекулярных соединений. Шелковый белок не представляет исключения из общего правила, вместе с тем, его можно рассматривать в качестве примера, ярко иллюстрирующего то значение, которое имеет специфичность, как в высокомолекулярной первичной, так и в высшей структуре. Натуральный шелк включает в себя белковую, состоящую из двух видов протеинов (фиброина и серицина) и небелковую (углеводнолипидную и минеральную) компоненты.

Фиброин является фибриллярным белком, обеспечивающим возможность "построения" гусеницей шелкопряда каркаса полупроницаемого композиционного материала в виде коконной оболочки. Химическое строение фиброина показывает, что он является естественным блок-сополимером.

Исследованием структуры фиброина занимаются многие ученые мира. Общие принципы строения линейных белков сформулированы Хаггинсом в сороковых годах прошлого столетия. На основании этих принципов возникло два главных типа моделей и структур фибриллярных белков: складчатые и спиральные. В последнее время большой вклад в описание структурных моделей фиброина внесли японские ученые.

Общее представление о структуре фиброина на основании последних опубликованных данных таково: основная часть белковой массы принадлежит блокам из сополимеров с длинными полипептидными цепями, построенными, в основном, из аминокислотных остатков глицина, аланина, серина с массовым соотношением 3:2:1 [41]. Наряду с этим, образуется

значительное количество коротких цепей, построенных из остатков аминокислот с большими размерами боковых радикалов, входящих в рыхлые боковые цепи. Рентгеноструктурный анализ первичной структуры белка показал, что фиброин имеет высокоупорядоченные аморфные области, сегменты.

Смитом, Иоффе, Симурой, Лукасом и другими авторами было показано, что кристаллические и аморфные области фиброина характеризуются различным составом аминокислот [42-43].

Симура исследовал кристаллическую фазу фиброина хроматографическим методом, который обеспечивал выделение двух основных кристаллических структурных типов, а результаты, приводимые Лукасом, получены аналитическим исследованием структурного состава *Sf*-фракции осадка, в результате ферментативного разложения очищенного фиброина энзимом химотрипсина. Сравнение экспериментальных данных, полученных этими авторами, показывает, что они довольно близки. Очевидно, что в кристаллической фазе основная масса образована тремя аминокислотами: глицин, аланин, серин, суммарный мольный объем которых составляет 96%, а масса этих аминокислот находится в соотношении 3:2:1 [44].

Кристаллическая фаза образуется из фрагментов типа [(глицин-аланин)₂-глицин-серин], но так как величина боковых цепей из [серин] и [аланин] одинакова, можно рассматривать просто структуру [глицин-аланин]. Кратки выявил и описал два вида кристаллических структур: неустойчивую форму кристаллической структуры I и устойчивую шелковую структуру II, в которой в качестве основных структурных единиц рассматривал соединение [глицин-аланин]. На основании этих исследований авторы приходят к выводу, что в результате межмолекулярных водородных связей между группами – NH и CO - молекулы фиброина выстраиваются параллельно во взаимно противоположных направлениях с образованием пластинчатых структур. Каждая пластина в точках расположения остаточного радикала

амино-кислоты изгибается и поэтому имеет плиссированную форму. Боковые цепи между листами входят во взаимное соединение. При этом одинаковые боковые цепи аланина и одинаковые боковые цепи глицина идут во взаимно встречных направлениях. Между пластинами располагаются взаимно встречные цепи [аланин-аланин] и [глицин-глицин]. Такую структуру назвали структурой с против параллельными плиссированными листами. Расчетная плотность фиброина с такой структурой 1450 кг/м³.

Итак, из вышеизложенного принимаем в качестве упрощенной, модели структуры шелка, II соединение, соответствующее формуле [глицин-аланин], но при этом имеем в виду, что нельзя совсем не обращать внимание на наличие и влияние остаточных радикалов серина.

В отличие от вышеописанной, структурная модель шелка II, предложенная Лимом имеет против параллельные пластины с гофрированными складками, а направление водородных связей между -NH- и -CO- параллельно оси волокна [45]. В этой модели плиссированные являются длинной лентой скрученной в спиральную форму этой спирали в определенных точках фиксируются, благодаря -водородных связей между боковыми цепями. Следует отметить, что опытные образцы с такой структурной формой получить обычным способом нельзя, поэтому она является специфической моделью. Шелк I (Ш-1) является неустойчивой формой и при тепловой обработке и вытягивании переходит в шелк II (Ш-II). Структура шелка I представляется молекулами, скрученными спиралью, имеющей изогнутую форму, похожую на колено, и расположенными параллельно во взаимно противоположных направлениях с образованием пластинчатой структуры. Пластины тоже изгибаются и имеют колена. Между всеми пластинами имеются боковые цепи из аланина, которые направлены во взаимно встречном направлении друг к другу. Вычисленная плотность шелкового фиброина такой структуры 1386 кг/м³. Строение аморфных областей фиброина изучено гораздо меньше, по литературным данным, что регулярность строения этих участков полимерной цепи не велика, в них

увеличивается возможность образования случайных спиралей, но не исключена возможность образования и правильных локальных структур [46]. Значения молекулярной массы фиброина выделенного различными способами, обладают расхождением порядка 10^3 - 10^4 .

Однако, как полагает Симура, молекулярная масса фиброина, выделенного непосредственно из шелкоотделительной железы, существенных расхождений не обнаруживает [44]. Используя метод Симур, ученые Тасихиро и Сасака независимо друг от друга получили значения этого параметра $36,0 + 5 \times 10^4$ и $36,5 \pm 2 \times 10^4$, соответственно [47-48]. Молекулярная масса серицина, который наряду с фиброином шелка является конструктивным компонентом белка составляет 16×10^3 - $30,9 \times 10^3$.

Таким образом, полипептидные звенья фиброина построены из последовательности глицин-А-глицин-В-глицин-С где А, В, С - любые аминокислотные звенья, кроме пролина, отличающиеся природой и чередованием. В настоящее время накоплено достаточно данных для утверждения, что в последовательности чередования аминокислотных звеньев, образующих полипептидные цепи белка, заключена полная информация об особенностях его структурной организации на различных уровнях.

Вторым белковым компонентом натурального шелка является серицин, содержание которого в зависимости от породы, условия выкормки и расположения нити в коконной оболочке колеблется от 20 до 30 % [49,50].

Белковая часть природной шелковины – серицин значительно отличается от фиброина. Для серицина характерно более высокое содержание оксиаминокислот (в особенности серина и дикарбоновых и диаминокислот), наличие небольшого количества цистина. По аминокислотному составу серицин более гидрофилен, чем фиброин. Дикарбоновые аминокислоты частично входят в состав серицина в виде своих амидов. Из продуктов гидролиза серицина выделены также углеводы – 0,6 % (в пересчете на глюкозу) и аминок углеводы – 0,5 % (в пересчете на

глюкозамин). Отсутствие данных о первичной структуре серицина, по вторичной установлено, что в серицине на волокне определенная доля цепей находится в β -форме, образуя упорядоченные области, и фиксация их достигается за счет связывания соседних цепей небелковыми компонентами, цистинными связями. Электронно-микроскопические исследования поверхности кокона, предварительно освобожденного от жировосковых компонентов, подтверждают, что структура серицина, покрывающего нити, несколько фибриллярная.

Серицин и его раствор при формовании нитей натурального шелка и образовании кокона выполняют несколько важных функций:

- для образовании раствора серицина используется вода, диффундирующая из раствора фиброина, который вследствие этого концентрируется, в нем начинаются процессы структурообразования и перехода в жидкокристаллическое состояние;
- маловязкий раствор серицина служит своеобразной "смазкой" при течении фиброинового раствора в нитеобразующей железе, поскольку он сохраняет свое наружное концентрическое расположение вокруг расположенного в середине фиброинового "стержня";
- содержащиеся в растворе серицина ионы двухвалентных металлов (кальция и магния) диффундируют в фиброиновый компонент и образуют солевые "мостики" между карбоксильными группами аминокислотных остатков соседних макромолекул фиброина, облегчая и ускоряя процесс выделения полимерной фазы при образовании нити;
- при образовании кокона раствор серицина создает локальные склейки между фиброиновыми нитями, образуя пористую волокнистую структуру оболочки кокона.

Как мы знаем растворение полимеров происходит, когда прочность связи между макромолекулами меньше, чем энергия теплового движения. Способ перевода в вязкотекучие состояние волокнообразующих полимеров определяется их молекулярной и надмолекулярной структурами: химической

и пространственной регулярностью макромолекулярных цепей, их гибкостью, наличием функциональных групп, степенью полимеризации, кристалличностью. Выбор растворителя зависит от гибкости макромолекулярных цепей и энергии взаимодействия их друг с другом и с растворителем. Самопроизвольное растворение, протекающее с понижением изобарно - изотермического потенциала (энергии Гиббса), возможно при резком возрастании энтропии или при значительном ее изменении.

Отличительной чертой взаимодействия полимера с растворителем является процесс набухания, предшествующий образованию раствора. Вследствие большой молекулярной массы непосредственное растворение полимеров (отрыв молекул от поверхности) невозможно. Только после диффузии растворителя в полимер и протекания процесса набухания, в результате которого повышается гибкость полимерных цепей и снижается межмолекулярное взаимодействие, возможен диффузионный переход полимера в жидкую фазу.

Высокая вязкость полимерного раствора и медленное протекание диффузии молекул полимера приводит к образованию слоя концентрированного раствора у поверхности субстрата, который также замедляет процесс перехода полимера в раствор. Протекание процессов набухания и растворения полимеров во многом зависит от свойств компонентов системы, структуры полимера и температуры растворения. Скорость процесса растворения определяется в основном, скоростью диффузии макромолекул полимера. Отвод полимерного раствора от поверхности образца осуществляется путем вынужденной или естественной конвекции.

Серицин нерастворим в спирте, эфире, ацетоне, бензине, но растворим в воде, водных растворах щелочей и кислот. Растворимость серицина в воде, резко отличающая его от фиброина, обусловлена особенностями химического строения: высоким содержанием полярных, способных гидратироваться групп в боковых цепях, менее упорядоченным

расположением цепей с меньшим межмолекулярным взаимодействием между ними. Растворимость серицина в воде зависит от температуры: если она ниже 90°C, серицин только ограниченно набухает и практически в раствор не переходит; при более высокой температуре набухание становится неограниченным и начинается растворение. При температуре 100 °С можно полностью обесклеить волокно при многочасовом кипячении. Резко увеличивается скорость расворения при температуре выше 105 °С; при температуре 110 °С волокно в течении 1 ч можно полностью освободить от серицина. Растворимость существенно зависит от реакции среды и возрастает в растворах кислот и щелочей (амфотерность серицина как белкового тела, способности его соединяться с кислотами и щелочами, с образованием ионизируемых солей с более высокой сольватацией.). При слабощелочном растворе с рН 9,5–10, волокно можно обесклеить при температуре 95–100°C. Серицин нестойк к протеолитическим ферментам, с чем связана способность его разлагаться микроорганизмами.

Обработка шелка-сырца в растворе формальдегида переводит серицин в видоизменение, характеризующееся пониженной растворимостью в воде. Это вызвано взаимодействием формальдегида с NH₂-группами серицина и образованием метиленовых связей между цепями. Изоэлектрическая точка серицина находится в пределах рН 3,9–4,3. Следовательно, серицин, хотя и амфотерное вещество, но из-за преобладания кислотной функции является слабой кислотой. Способен растворяться в кислотных растворах при рН ниже 4 и растворяется в щелочных среде.

В водных растворах, полученных при обесклеивании шелка, серицин представляет сложную смесь белковых продуктов, которая может быть разделена на 5–6 фракций методом электрофореза или на 10–11 фракций прибавлением к раствору серицина в 0,1 н. NH₄ОН ацетона.

Связь между серицином и фиброином осуществляется за счет водородных и химических связей через небелковые компоненты –

цистиновые мостики. Существенную роль в образовании макроструктуры шелка играют также разветвленные и проходные полипептидные цепи. Нить шелка представляет собой армированный полимерный материал. Фиброиновые стержни являются несущим остовом этой структуры, а серицин играет роль связующего. [51]

Химическая и молекулярная неоднородность серицина исследована достаточно подробно для 3-4 субфракций. Методом электрофореза авторы [52,53] установили сложный и изменяющийся характер этих субфракций, включающих 5-6 фракций, отличающихся электрофоретической подвижностью. Сведения молекулярно-массовых характеристик серицина также различны. В работе С.Д. Костюк проведено изучение молекулярномассовых характеристик серицина НШ, включая подробный фракционный анализ, а также определение значений M_w диффузионным способом. Фракционирование серицина проводилось методом дробного осаждения путем добавления к 0,1% раствору серицина 0,1% NaN_4OH ацетона. В результате экспериментов удалось разделить серицин на 10-11 фракций. Полученные фракции серицина анализировались на С, N, H и зольность. Анализируя химический состав исследованных фракций, автор предполагает, что композиционный состав серицина неоднороден, хотя резких различий в содержании различных аминокислотных компонентов нет [54].

Однако, большинство авторов не описывает условий подготовки образцов шелка для электронно-микроскопических исследований, так как наличие а нем жировосковых веществ может существенно исказить микроструктуру волокон. Нельзя четко ответить на вопрос о том, является ли наблюдаемая тонкая пленка серицином или слоем жировосковых веществ. В серицине, полученном из необработанных сырых коконов β - структура достигает 76%, в свою очередь это указывает на возможность агрегации молекул в виде фибриллярных образований. Процессе растворения серицина

также имеет место переход в раствор его молекулярных пучков, которые с повышением температуры могут распадаться и на отдельные молекулы.

Серицин, растворенный в виде более длинных пачек или микрофибрилл, сохраняет свою форму из-за жесткости агрегатов молекулы серицина при высыхании. Истинно растворенные отдельные молекулы при высыхании преимущественно создают энергетически более выгодные клубкообразные частицы. Кроме того, известно, что фибрилярность проявляется при осаждении серицина из раствора. На электронной микрофотографии поверхностные структуры волокон, расположенных в первом слое живого неочищенного волокна, легко заметить, что вся поверхность равномерно покрыта слоем рыхлой аморфной структуры. Аморфное покрытие шелковой нити настолько тонкое и рыхлое, что даже при обычных температурах происходит, хотя и медленно, его растворение в воде. Полученные результаты еще раз подтверждают, что серициновое покрытие нити имеет фибрилярную структуру. Если кокон подвергнуть различным обработкам, то поверхностный слой серицина резко изменяется. Методом электрофореза авторы [52,53] установили сложный и изменяющийся характер этих субфракций, включающих 5-6 фракций, отличающихся электрофоретической подвижностью. Сведения о молекулярно-массовых характеристиках серицина также различны.

А.Алимов [55] используя изометрический метод, определил среднечисленную молекулярную массу серицина $M=92,1$ тыс. При использовании изометрическим методом [55,с.60] оценена средневязкостная молекулярная масса серицина выделенного из различных слоев шелковичного кокона $M = 195$ тыс.

Во всех случаях в обработанных и необработанных коконах изменения в основном происходят в верхней серициновой части и не затрагивают внутренние фибрилловые части, а также не влияют на упорядоченную структуру[56].

ДСК, рассеяния рентгеновских лучей в широких углах и ИКС с Фурье – преобразованием исследовали структуру фиброина и серицина шёлка и их смесей методами электронной микроскопии в проходящем пучке. Рассмотрено влияние серицина на кристаллизацию фиброина шёлка. Показано, что присутствие серицина замедляет кристаллизацию фиброина за счёт образования водородных связей между молекулами этих белков.

Анализируя имеющиеся экспериментальные данные о разных условиях биосинтеза фиброинного и серицинового серума и особенностях натуральной структуры коконной нити можно представить себе следующую схему процесса надмолекулярной организации натурального шелка.

В результате биосинтетических процессов секрет шелка отдельной железой шелкопряда представляет собой 24-26% раствор сложной смеси высокомолекулярных стереорегулярных сополипептидов, находящихся в виде статистических клубков. Соотношение "гидрофильных" и "гидрофобных" аминокислотных звеньев этих макромолекул изменяется от 4,0:1,0 до 6,3 : 1,0. Более низкомолекулярные фракции содержат существенно больше звеньев сополипептидов и составляют основную массу серицина.

Первичная структура волокнообразующих белков определяемая порядком чередования аминокислотных звеньев, предопределяет способность макромолекул к переходу в β форму и образованию кристаллической фазы полимерного субстрата. Полиглицин, полиаланин, сополимеры глицина и аланина имеют весьма близкие кристаллографические решетки. Изоморфизм характерен как для фиброиновой, так и серициновой части шелка. В результате в ФСС существуют, по-видимому, как сложные жидкокристаллические структуры близких по строению белковых компонентов, так и молекулярный раствор смеси полимеров.

Исследовано, что натуральный шелк также сформирован аминокислотами серицина. Для эффективного отваривания шелка, при процессе влияет три типа ферментов имеющийся в составе серицина: трипсин, папаин и бактериальные ферменты [57]

Трипсин - протеаза серицина, которая является самой активной фактором в диапазоне pH среде раствора. Эффективные условия для растворения трипсина является - в 1-4 pH при концентрациях фермента 1-2 % в 37°C. Так как серицин - полярный, менее прозрачный белок к отношению высоким молекулярным веществам каких как содержащихся в шелке лизин и аргинина, серицин легко гидролизуется трипсином. При этом фиброин не участвует, из-за более высокой кристалличности, более низкой полярности и более низкого содержания лизина и аминокислот аргинина по сравнению с серицином.

Папаин – сульфгидрильный фермент, изолированный от латекса папируса. Он является самым активным между факторами при pH среде 5 и 7.5 в 70-90°C и требует активации сульфгидрильных реактивов. Дополнение сульфгидрильных реактивов, считается необходимым, чтобы достичь качественного отбеливания и отваривания. Папаин найдены очень эффективными при низких концентрациях. Заключительное мытье с теплой водой обеспечивает удалённость остаточных химикатов.

Еще один бактериальный фермент Alcalase играет большую роль в эффективности при гидролизе серицина. Бактериальный фермент может полностью гидролизовать серицина в процессе часа при 60°C, pH 9 [58].

Реологические исследования показали, что критическое значение u_k для растворов серицина, при котором равно смещено в сторону образования упорядоченных структур, существенно выше, чем для фиброин. Это позволяет представить распределение скоростей в формуемой нити.

Таким образом, нить натурального шелка представляет собой весьма совершенный по морфологии армированный полимерный материал. Фиброиновые стержни являются "несущим" остовом этой структуры, а серицин играет роль "связующего". Однако, если принять во внимание непрерывность изменения химического состава при переходе от серицина к фиброину, роль серицина в формировании текстильно-технологических свойств шелка, очевидно, более существенна.

Изучение морфологии шелковой нити, выполненное с применением методов сканирующей электронной микроскопии обедняет, что в результате размота коконов образуется нить, поверхность которой не содержит отчетливо выраженных фибриллярных структур. Если провести отварку такой нити в мягких условиях в присутствии неионогенных поверхностно-активных веществ, то отчетливо обнаруживается фибриллярная архитектура шелка-сырца.

Предлагаемая модель натурального шелка отличается от общепринятой допущением непрерывности перехода от фиброиновой к серициновой части белкового субстрата. Допускается что серицин прочно связан с фиброином как за счет переходных и разветвленных цепей, так по-видимому, небелковыми компонентами. Неоднородность молекулярно-массового и композиционного состава серициновой части натурального шелка обуславливает "многостадийность" процесса удаления серицина при различных мокрых обработках (размоте, отварке и др.). В первую очередь отщепляются фрагменты, наиболее доступные действию гидролитических агентов (т.е. аморфной более гидрофильной части серицина). При более жестких термических обработках натурального шелка происходит, видимо, частичная аморфизация полимерного субстрата, первую очередь серициновой его части, что облегчает доживший переход ее в водную фазу. Существенную роль при этом играют поверхностно-активные вещества. В результате их "расклеивающего" действия облегчается отрыв крупных агрегатов серицина от основной нити [54].

Предлагаемая структурная модель натурального шелка позволяет, не только объяснить известные ранее морфологические, структурно-химические и технологические изменения свойств нити при отваривании содержания серицина в нити объясняет новые факты, такие, как изменение повинностных свойств нити в процессе отварки и крашения.

Авторы исследовали влияние модификации белковых волокон (шерсти, натурального шелка и полиамида) бурой на их колористические и

потребительские свойства при крашении прямыми и кислотными красителями. Установлено, что при обработке белковых волокон в растворах буры малых концентраций (0-0.75%) на волокне образуются дополнительные активные центры в виде трех- и четырех координированных комплексов бора с различными функциональными группами волокон (-COOH, -OH >C=O -NH₂, -NH- и т. д.). Именно они обуславливают присоединение дополнительного количества красителей, что и приводит к повышению интенсивности окраски волокон. [59].

Изучая исследований авторов появляется гипотеза, что приработкой натуральных и синтетических волокон с различными видов белков можно улучшит их свойства.

Российские ученые исследовали капиллярные свойства тканей из природных волокон до и после обработки растворами хитозана различных концентраций, влияние хитозана на электрокинетический потенциал целлюлозных волокон. Исследовались льняные, хлопчатобумажные и шерстяные ткани. Обработку проводили растворами с концентрацией хитозана от 0,5 до 1,5%. для приготовления растворов хитозана использовали 2%-ную уксусную кислоту. Исследования показали, что обработка хитозаном приводит к изменению сорбционных свойств природных волокон. Увеличение концентрации хитозана приводит к понижению максимальной высоты подъема жидкости у хлопчатобумажных тканей и повышению у льняных и шерстяных тканей [60].

Было изобретена перевязочный материал, имеющий антисептический и заживляющие свойства. Этот материал представляет собой аморфною пленку с плотностью 1,1-1,4г/см³, степенью кристалличности <10% толщиной 10-130 мкм, содержащую (%) 1-100 Фиброина шёлка; 0-99 серицина, антисептики (I₂KI, поведен йодид, акринол H₂O₂, изопропилметилфенол, хлорид бензолкония, метилхлоридпиридиния, хлоргексидин), нейтральные соли (CaCl₂, этилиендиамин, Cu, тиоцианат, NaLi, LiBr, Mg(NO₃)₂). Материал

получаются, используя центрифугу. Из растворов компонентов формулируется плёнка [61].

Растворение полимеров происходит, когда прочность связи между макромолекулами меньше, чем энергия теплового движения. Способ перевода в вязкотекучее состояние волокнообразующих полимеров определяется их молекулярной и надмолекулярной структурами: химической и пространственной регулярностью макромолекулярных цепей, их гибкостью, наличием функциональных групп, степенью полимеризации, кристалличностью. Выбор растворителя зависит от гибкости макромолекулярных цепей и энергии взаимодействия их друг с другом и с растворителем. Самопроизвольное растворение, протекающее с понижением изобарно - изотермического потенциала (энергии Гиббса), возможно при резком возрастании энтропии или при значительном ее изменении.

Отличительной чертой взаимодействия полимера с растворителем является процесс набухания, предшествующий образованию раствора. Вследствие большой молекулярной массы непосредственное растворение полимеров (отрыв молекул от поверхности) невозможно. Только после диффузии растворителя в полимер и протекания процесса набухания, в результате которого повышается гибкость полимерных цепей и снижается межмолекулярное взаимодействие, возможен диффузионный переход полимера в жидкую фазу.

Высокая вязкость полимерного раствора и медленное протекание диффузии молекул полимера приводит к образованию слоя концентрированного раствора у поверхности субстрата, который также замедляет процесс перехода полимера в раствор. Протекание процессов набухания и растворения полимеров во многом зависит от свойств компонентов системы, структуры полимера и температуры растворения. Скорость процесса растворения определяется в основном, скоростью диффузии макромолекул полимера. Отвод полимерного раствора от

поверхности образца осуществляется путем вынужденной или естественной конвекции.

Сведения об условиях растворения и реологических свойствах концентрированных растворов фиброина в научной литературе и патентах практически отсутствуют. Специфика свойств растворов фиброина обуславливает необходимость новых подходов к проблеме получения гомогенных концентрированных растворов. Фиброин является жесткоцепным полимером. Для растворения жесткоцепных полимеров используют, как правило, два класса растворителей с наиболее высокой растворяющей способностью: апротонные и протонные неводные растворители типа минеральных кислот [59].

По современным представлениям растворение натурального шелка главным образом обусловлено следующими факторами: размерами, формой, структурой макромолекул, полярностью и внутримолекулярными водородными связями *R* - боковых групп аминокислотных остатков. Боковые группы фиброина располагаются достаточно близко, поэтому их взаимодействие друг с другом или с растворителем может ограничивать свободное вращение вокруг одинарных связей пептидной цепи.

Если учесть принятую структуру расположения остатков аминокислот в полипептидных цепях фиброина, то в более ориентированных участках должны содержаться, главным образом, гидроксильные группы, а все остальные функциональные группы должны быть сосредоточены в аморфных областях волокна. Вследствие этого группы, расположенные в аморфных участках волокна, более доступны действию химических реагентов, чем в кристаллической части.

Фиброин не растворим в воде, но ограниченно в ней набухает (в пределах 30-40%). Низкомолекулярные алифатические спирты, такие как метанол и этанол, вызывают его набухание [50-61]. В других же органических растворителях фиброин не растворяется. Набухание несколько усиливается в растворах кислот, под действием сильных электролитов -

фосфорной, серной, соляной фиброин легко растворяется. Серная кислота быстро растворяет фиброин натурального шелка на холоду, причем образуется студенистый раствор светло-желтой окраски, который коагулирует при добавлении воды в присутствии танина. Азотная кислота вызывает набухание шелковой нити, уменьшая ее длину, а соляная кислота растворяет шелк. При нейтрализации такого раствора выпадает в осадок фракция фиброина, растворимая в аммиаке [62]

В результате растворения фиброина в концентрированных кислотах происходит более или менее интенсивный гидролитический распад макромолекул по пептидным связям.

Еще более интенсивно протекают деструктивные процессы при растворении фиброина в концентрированных растворах щелочей. При обработке шелка - сырца 0,5-1,0%-ными водными растворами едкого натра (при комнатной температуре) нить теряет блеск, связанность, прочность, делается рыхлой, становится "моховатой", легко фибриллизуется. Это обстоятельство обусловлено, не только удалением серицина, но и частичным разрушением аморфной части фиброина. При нагревании скорость деструктивного распада фиброина резко возрастает[63].

Фиброин шелка растворяется в концентрированных растворах солей. По действию солей на фиброин, Веймарн разделил их на соли диспергаторы, быстро диспергирующие шелк при обычном давлении и соли, недействующие на фиброин. В концентрированных водных растворах гидрооксидов лития и цезия 15-30%-ных происходит полное растворение фиброина. Однако, последующее осаждение его из растворов показывает, что при растворении в этих солях образуются сравнительно низкомолекулярные продукты гидролитической деструкции белковой молекулы. Зингером и Штрессле была показана растворимость на фиброина в 51,5% (от массы) роданистого лития при комнатной температуре. В растворах бромида лития 50-60%-ных фиброин полностью растворяется, образуя растворы высоких концентраций.

Такаматцу, а затем и Хоуитт показали, что фиброин шелка растворяется не только в медно-аммиачном растворе, но и в щелочном медно-глицериновом растворе, а также в этилендиаминовом растворе гидроокиси меди. Последующим диализом можно полностью удалить медь, после чего остается кинетически стабильный раствор фиброина, концентрация которого может достигать 10%.

Органические кислоты, такие как дихлоруксусная, дифторуксусная, трихлоруксусная, муравьиная и их смеси, растворяют шелк [28]. В отличие от фиброина шелка, кератин шерсти характеризуется устойчивостью к действию подобных растворителей. Такое различие в свойствах фиброина и кератина объясняется, вероятно, отсутствием у фиброина прочных поперечных связей между цепями. Если такие связи образовать искусственно, например, обработкой раствором формалина, растворимость фиброина резко снизится. Способов приготовления концентрированного раствора фиброина растворением коконов (лишенных куколок и серицина) в концентрированной трифторуксусной кислоте при концентрации фиброина в растворе в пределах 10-12% я в исследовании [64 -65].

Японскими учеными запатентован способ приготовления концентрированного раствора фиброина в смеси водного раствора хлористого и одно - или многоатомных спиртов [66]. Дальнейшие исследования показали, что при добавлении многоатомных спиртов растворимость фиброина ухудшается [Изучен процесс растворения натурального шелка с точки зрения и структуры фиброина. Максимальная растворимость наблюдается в водном растворе хлористого кальция при соотношении хлорида кальция ÷ воды, равном 1:8 (моль). В оптимальных условиях сначала растворяется аморфная часть белка, затем полукристаллические, кристаллические его области.

Проведено исследование процесса растворения натурального шелка и свойств растворов фиброина в водном растворе роданистого натрия с добавкой 10% (объем) диметилсульфоксида (растворитель ВРД) и в реактиве Швейцара [67]. Показано, что вязкость медноаммиачного раствора фиброина

снижается во времени, а в растворителе ВРД остается постоянной. Растворитель ВРД был использован при оценке молекулярной массы и конформационных характеристик фиброина.

Для изучения свойств фиброина в качестве растворителя был использован 51,5%-ный раствор роданистого натрия с добавками мочевины, диметилсульфоксида, этилендиамина и установлено, что фиброин не растворяется непосредственно в водных растворах роданистого натрия с меньшим содержанием соли [68]. Величина характеристической вязкости, растворов фиброина в смеси роданистый натрий - диметилсульфоксид не зависит от температуры, а в смеси с мочевиной с повышением температуры происходит падение характеристической вязкости.

Коллаген - также является природным фибриллярным белком, имеет сложную структуру, в которой имеются связи различного характера и разной степени прочности.

Коллаген является одним из основных компонентов соединительной ткани, его содержание в ней зависит от многих факторов, в частности, от возраста животного, топографического участка и толщины кожной ткани. Так, наибольшее содержание коллагена приходится на средние слои кожной ткани, а именно на сетчатый слой дермы. Именно этот слой обуславливает прочность кожи [69]

Отличительными признаками коллагена от других белков кожной ткани являются: специфический аминокислотный состав, пространственное расположение полипептидных цепей и, характерная только для этого белка, электронно-микроскопическая структура волокон.

Отличительной особенностью аминокислотного состава коллагена является высокое содержание (около 1/3) глицина, а также около 25 % аминокислот — пролина и оксипролина. В коллагене нет серосодержащих аминокислоты, а по содержащемуся оксипролину и оксипролину качественно определяют этот белок в исследуемом веществе [70].

Структуру коллагена подразделяют на первичную, вторичную, третичную и четвертичную.

Первичная структура коллагена — это расположение аминокислотных остатков в полипептидных цепях (от 1000 до 1040 остатков в каждой цепи). Такая структура называется α -спиралью. Характерным для первичной структуры коллагена является равномерное распределение по длине полипептидной цепи глицина, чередование областей, состоящих из неполярных аминокислот, богатых остатками пролина и оксипролина с областями, состоящими из полярных остатков.

По данным рентгеноструктурного анализа и других физических методов исследования, вторичная структура коллагена представляет собой конформацию трех полипептидных цепей, т.е. образование левозакрученных спиралей, которые в дальнейшем сворачиваются в одну общую спираль. Тройную спираль называют третичной структурой коллагена.

Последним этапом образования коллагена является агрегация трех спиральных структурных единиц в фибриллы коллагена.

Таким образом, образуется макромолекула коллагена, имеющая длину порядка 280 нм, диаметр 1,5 нм и молекулярную массу, в среднем 300000[71].

В результате научных исследований выявлена гетерогенность коллагена. В соответствии с классификацией α - цепей коллаген подразделяют на 4 типа. Коллаген кожного покрова животных относят к I типу. Особенностью коллагена является фибриллярность его строения и многостадийность самосборки [72].

Изначальной единицей надмолекулярной структуры коллагена является тропоколлагеновая частица. В результате агрегации этих частиц образуются протофибриллы. При участии углеводородных комплексов, которые играют исключительную роль в укреплении и стабилизации коллагеновой структуры, происходит группировка протофибрилл в фибриллы. Объединенные фибриллы образуют первичные волокна, которые в

дальнейшем объединяются в пучки (вторичные волокна). Процесс самосборки коллагена заканчивается образованием соединительной ткани.

Кроме углеводных комплексов немаловажное значение в образовании и стабилизации структуры коллагена имеют и функциональные группы белка. Амино- и карбоксильные группы участвуют в процессах ориентации и ассоциации тропоколлагеновых частиц, благодаря возникшим между ними межмолекулярным водородным связям. Они могут возникать как внутри одной полипептидной цепи, скрепляя спиральные участки, так и между цепями, взаимодействуя между карбоксильными и гидроксильными группами спиралей. Кроме стабилизирующей функции водородные связи в значительной степени обуславливают термостойкость коллагена.

Непосредственно с другими компонентами ткани взаимодействуют 12-22 % аминокислотных и около 20 % оксигрупп. Независимо от вида коллагенсодержащих тканей, из указанного количества аминокислотных групп, примерно 1/3 участвует во взаимодействиях с нефибриллярными белками, 2/3 с углеводами. Аминокислотные, карбоксильные и оксигруппы коллагена, обеспечивающие его взаимодействие с углеводами, играют основную роль в устойчивости гистоструктуры. Отмечается, что удаление нефибриллярных белков из коллагенсодержащих тканей практически не нарушает ее гистоструктуру, в то время как разрыв связей коллагена с углеводами приводит к принципиальным ее видоизменениям. Так результатом щелочно-солевой или подобных по действию ферментных и других обработок является полное разрушение фибриллярной структуры и переход белка в гелеобразное состояние с сохранением строения отдельных макромолекул коллагена. Это наглядно иллюстрирует роль того небольшого количества (9-21 %) аминокислотных групп (12-26 %) оксигрупп коллагена (связанных с углеводами), которые ответственны за устойчивость основной гистоструктуры коллагенсодержащих тканей .

Помимо водородных связей структуру коллагена стабилизируют ионные (электровалентные) связи, которые возникают между функциональными группами.

Свойства коллагена определяются его химическим строением, характером активных групп, конформацией молекулярных цепей и структурой белка. Коллаген сильно набухает в воде, в водных растворах кислот и щелочей и способен к свариванию при нагревании.

Выделение, очистка и перевод коллагена в состояние растворения, с получением высоковязких растворов, способствующие дальнейшей переработке в изделия, являются самыми сложными проблемами белковой химии. Например, все известные методы выделения коллагена состоят из следующих стадий: обезволашивание шкур животных, удаление небелковых веществ и последующее растворение.

Предварительную обработку коллагена можно проводить протеолитическими ферментами, кислотным или же щелочно-солевыми растворами [73].

При обработке различными методами волокон коллагена удается выделить целый ряд продуктов деструкции и агрегации его молекул. Необходимо различать следующие методы диспергирования коллагена:

- приводящие к распаду полипептидов, образующих трехцепочечные молекулы коллагена, которые при этом также полностью разрушаются;
- вызывающие дезагрегацию надмолекулярных структур.

Продукты, образовавшиеся в результате дезагрегации коллагена, в свою очередь подразделяют на продукты денатурации, растворы которых состоят из частиц, утративших трехцепочечную спиральную структуру исходного коллагена (наиболее изученной разновидностью таких продуктов является желатин), и на надмолекулярные агрегаты, состоящие из молекул коллагена, сохранивших структуру трехцепочечных спиралей.

Обработка соединительной ткани, приводящая к образованию дисперсий, в которых содержатся частицы упомянутых выше типов, может быть одно- и многостадийной.

Наибольший интерес для ученых представляло диспергирование коллагена при комнатной температуре с сохранением его нативной трехспиральной структуры. Это связано с желанием сохранить волокнообразующую способность диспергированного коллагена. Такие дисперсии коллагена часто называют нативными, хотя использование этого термина, которым обозначают белки, сохранившие полностью структуру, образовавшуюся в живом организме, в данном случае является условным. Далее мы будем называть их просто дисперсиями или продуктами растворения коллагена.

Известно много попыток изыскания методов получения таких дисперсий. В настоящее время они найдены. Для избирательного разрушения сетки прочных межмолекулярных связей соединительную ткань обрабатывают различными веществами: гидроксиламином, этилендиаминтетрауксусной кислотой, щелочами, протеиназами и др. Химическая природа применяемых веществ обуславливает различный механизм и степень повреждения молекулярной структуры коллагена в процессах подготовки его к растворению, т.к. наряду с расщеплением межмолекулярных связей, возможно разрушение и других связей, боковых цепей, функциональных групп молекул и т.д.

Все типы растворимого коллагена можно разделить на два класса. К первому относится коллаген, полученный прямой экстракцией соединительной ткани. Различают кислоторастворимый и нейтрально-солерастворимый коллаген, экстрагируемые соответственно кислыми буферами и нейтральными солевыми растворами. Ко второй категории относятся растворы зрелого коллагена, получаемые после предварительной ферментативной, химической и механической обработки ткани [74].

Орехович К.Д. установил, что из всех типов коллагенсодержащих тканей можно выделить от 3 до 15 % растворимого коллагена при обработке цитратным буфером с рН 3,3 и ионной силой 0,05-1 при 2-5 С. Такой коллаген был назван протоколлагеном. Затем при экстракции коллагена слабощелочным фосфатным буфером была выделена новая фракция растворимого коллагена, способного к реконструкции. Позже было показано, что аналогичный раствор коллагена можно получить экстракцией соединительной ткани NaCl (Iross I., 1969) или нейтральным фосфатным буфером (Jackson D., 1975). В зависимости от условий осаждения из раствора коллагена можно получить различные типы фибриллярных структур: 1) фибриллы с неупорядоченной структурой без периодичности; 2) кристаллы длиной 280 нм (SLS-сегменты), представляющие собой параллельную агрегацию молекул бок о бок; 3) фибриллы FLS периодом 20 нм, в которых молекулы также агрегируют параллельно, но ориентированы в соседних слоях в разные стороны, так что N-концы соединены с C-концами; 4) фибриллы нативного типа, то есть соответствующие тканевым, с периодичностью 64-67 нм.

Ферментные способы растворения позволяют получить коллаген с хорошей волокнообразующей способностью. Стари и Кюхн показали, что коллагеназа из *clostridium histolyticum* разрушала нативный растворимый и нерастворимый коллаген. [75].

Но в связи со сложностью приготовления препаратов ферментов, потерей довольно значительной части коллагена в результате неполного его растворения и денатурации под влиянием повышенной температуры, уменьшается значение методов обработки коллагена протеолитическими ферментами. Поэтому наиболее часто для перевода коллагена в растворенное состояние проводят ряд последовательных обработок. Наиболее типичным примером такой комплексной обработки является метод, при котором соединительную ткань очищают от неколлагеновых компонентов, замораживают, измельчают и затем последовательно обрабатывают 0,1 М

раствором Na_3PO_4 и 10 %-ным NaCl . Полученные продукты промывают, отжимают и готовят дисперсию с 0,3 % сухого остатка.

Диспергированный коллаген заливают 0,2-0,3 % раствором уксусной кислоты для набухания при 20°C в течение 10-16 час, а затем обрабатывают растворами протеолитических ферментов концентрацией 0,01-1,0 % при 25°C в течение 10-12 суток. В результате такой обработки большая часть межмолекулярных связей разрушается и дисперсия коллагена становится растворимой в кислотах.

Используют механический способ разволокнения после предварительной химической обработки. Сочетание химической обработки с механической деструкцией (по мнению авторов) позволяет сначала понизить прочность между валентных связей в коллагене, а затем создать возможность растаскивания дермы без обрыва волокон.

Существует способ получения нейтрального раствора коллагена путем УФ-облучения его кислых растворов в течение 3-5 час с постепенным доведением pH до 6-7. Чистый стабилизированный коллагенный гель подвергают диализу с буферным раствором изотонической фосфатной кислоты.

А. Вујан указывает, что растворы коллагена можно получить в кислой среде при pH менее 5, при этом в основном сохраняется нативная структура белка.

Предложен метод получения нейтральной высококонцентрированной дисперсии коллагена [76]. По этому способу возможно получение высоковязких концентрированных дисперсий коллагена с содержанием сухого остатка 7-12 %, тогда как кислые продукт растворенного коллагена (ПРК) имеют концентрацию, не более 1,5-2 %.

Минкин Е.В. и Шестакова И.С., используя предварительную обработку дермы коровы 10 % раствором щелочи, насыщенным Na_2SO_4 при 20°C достигли полного ее растворения в 1 М CH_3COOH . Для удаления нерастворившихся остатков массу дважды продавливают сквозь сито

различной пористости. Полученные ПРК были исходными для производства растворов различной концентрации (1,7; 1,0; 0,1 %), которые использовали для изучения и приготовления коллагеновых препаратов.

Было изучено влияние щелочно-солевой обработки на структуру и свойства ПРК. Действие щелочи в присутствии соли сводится к разрыхлению волокнистых структур, удалению сопутствующих веществ и разрыву межмолекулярных связей. Соль способствует обезвоживанию, уплотнению структурных элементов, повышению общей стабильности белка.

Растворенный коллаген, полученный щелочно-солевым методом используется в медицине для изготовления протезов полых органов, пленок, губок и др[77].

Методика получения продуктов растворения коллагена заключается в обработке коллагенсодержащего сырья щелочно — солевым раствором (10% гидроксида натрия в 1М растворе сульфата натрия) с последующим растворением его в кислоте (1М уксусной).

В процессе щелочно-солевой обработки в коллагене происходит расщепление различных типов поперечных связей, в т.ч. и ковалентных, без значительного нарушения связей в главных полипептидных цепях, благодаря присутствию сильно обезвоживающей соли. В последующем процессе кислотного растворения окончательно разрушается большая часть поперечных (главным образом водородных) связей. При этом в раствор переходят элементы, сохранившие основные черты нативного коллагена. Они имеют высокую степень асимметрии и являются палочка образными трехспиральными частицами. Как показали исследования, молекулярный вес этих частиц, рассчитанный по данным вязкости, находится в пределах 300000-400000 и по данным седиментации и вязкости (по уравнению Манделькерна и Марка-Хувинка) имеет величину 400000-500000. Степень асимметрии частиц (отношение длины частицы к ее диаметру), рассчитанная по уравнению Симха по характеристической вязкости, равна примерно 200. Высокое значение удельного оптического вращения также указывает на

наличие спиральных конформаций в продуктах растворения коллагена. Электронно-микроскопические и рентгенографические исследования продуктов растворения коллагена, полученных данным способом, подтверждают, что в них сохраняются основные черты нативной трехспиральной структуры коллагена. Эти исследования позволили, кроме того, обнаружить в ПРК частицы длиной 3000-4000 Å и шириной 500-700 Å, которые по-видимому представляют собой агрегаты (пачки) элементарных структурных единиц коллагена. (Для сравнения приведем некоторые физико-химические параметры молекул тропоколлагена. Молекулярный вес примерно 300000, молекулы тропоколлагена имеют длину порядка 3000 Å и диаметр около 15 Å. Таким образом, соотношение между диаметром и длиной молекул тропоколлагена-1:200. Удельное вращение плоскости поляризации света находится в пределах от -345° до -415° [77].

Итак, продукты растворения коллагена представляют собой дисперсию практически зрелого коллагена и, кроме того, они содержат в виде механической взвеси частички эластиновых и, вероятно, ретикулиновых волокон. Количество не растворяющейся части составляет примерно 3-5%. Дисперсия содержит низкомолекулярные вещества: азотсодержащие (аминокислоты и пептиды)- 1,2-1,8%, минеральные до 1%, мукополисахариды до 0,35%. Причем, количество гексоз (0,30%) и глюкозамина (0,03%), содержащееся в составе ПРК, примерно такое же, как и количество гексоз (0,24%) и глюкозамина (0- 0,02%), содержащееся в тщательно очищенных препаратах протоколлагена, в которых освободиться полностью от мукополисахаридов, не нарушая спиральной конформации, невозможно.

ПРК даже при очень низких концентрациях (0,5-1%) имеют высокую вязкость, в десятки раз превышающую вязкость растворов желатина при тех же концентрациях. Вязкость продуктов растворения можно несколько уменьшать удлинением продолжительности щелочно- солевой обработки, некоторым увеличением концентрации щелочи и изменением температуры, а

также прибавлением к ним небольшого количества электролитов и с помощью механических и ультразвуковых воздействий.

Исследовалась зависимость свойств полученных ПРК от вида кислоты, применяемой в качестве диспергирующего реагента.

Чем сильнее кислота, тем большей диспергирующей способностью она обладает по отношению к коллагену, и тем меньше молекулярная масса частиц ПРК в дисперсии.

Исследование реологических свойств дисперсий коллагена показало, что дисперсии коллагена в диапазоне концентраций коллагена от 1,5 до 2,5 г/100мл и значений рН от 2,2 до 3,0 характеризуется неньютоновским течением, т.е. обладают структурной вязкостью (обусловленной межмолекулярным взаимодействием между макромолекулами). Полагают, что дисперсии коллагена в растворах уксусной и акриловой кислот являются псевдопластическими жидкостями, в растворах салициловой и щавелевой кислот являются малопрочными твердообразными системами, т.е. имеют предел текучести (или статистическое предельное напряжение сдвига), что может быть связано с бифункциональностью этих кислот.

Оптические свойства ПРК, полученных при использовании различных диспергирующих реагентов также различаются. Определение методом гель — хроматографии молекулярно- массового распределения фрагментов в ПРК, полученных с использованием акриловой, метакриловой и о-фосфорной кислот, показало, что для всех видов ПРК характерно наличие двух пиков. Первый пик хроматограмм характеризует компоненты с молекулярной массой более 230 тыс.ед. Максимальное количество таких фрагментов наблюдалось в ПРК, растворенных в акриловой кислоте. В метакриловой кислоте первый пик имел еще более высокую молекулярную массу, но в целом ПРК в метакриловой кислоте были более полидисперсные. Второй пик хроматограмм характеризует фрагменты с молекулярной массой 150- 130 тыс.ед., а для ПРК в о-фосфорной кислоте это фракции с молекулярной массой около 100 тыс., причем эта фракция в количественном

отношении больше, чем первая. Таким образом, авторы изменяя диспергирующий реагент, можно получать ПРК с заданным молекулярно-массовым распределением фрагментов.

На базе Московской государственной академии ветеринарной медицины и биотехнологии с целью усовершенствования технологии растворения коллагена и обеспечения высокого качества конечного продукта разработан универсальный способ получения коллагеновой дисперсии [79], позволяющий осуществлять наработку коллагена из любого вида коллагенсодержащих отходов, применяя в случае необходимости на первых стадиях технологического процесса такие технологические операции как обеззоливание (для отходов шкур, прошедших золение) или обезжиривание (для отходов, содержащих более 10% жировых веществ). Продолжительность технологического цикла при проведении операций по предлагаемому способу без ультразвуковой обработки на 34 часа меньше, чем по известному способу, а с применением ультразвука каждая операция сокращается в среднем в 5-8 раз. Обеспечение высокого качества коллагеновой дисперсии достигается за счет того, что полученную путем предварительной щелочно-солевой обработки и растворения в органической кислоте коллагеновую массу диализуют относительно проточной воды до нейтральных значений рН, удаляя все низкомолекулярные примеси, а затем (в зависимости от целевого назначения конечного продукта) перерастворяют в определенной органической кислоте. При использовании рекомендуемых режимов выход белка увеличивается до 91,7-92,4% . Коллагеновая дисперсия, полученная по данному способу, в отличие от дисперсии, полученной по стандартной технологии, практически не содержит посторонних белков, углеводных компонентов, жировых веществ и на 1,67% меньше содержит минеральных жировых веществ.

Был разработан другой способ получения кислой дисперсии коллагена. Он заключается в замене предварительной щелочно-солевой подготовки коллагенсодержащего сырья к растворению на щелочно-пероксидную.

Проведенные эксперименты позволили подобрать такое соотношение щелочи и пероксида, при котором достигается эффект максимального разрыхления структуры гольевой спилковой обреза, что способствует очистке коллагена от сопутствующих компонентов и облегчает его последующее растворение в слабых органических кислотах. Сравнительная оценка химического состава и физико-химических параметров коллагеновой дисперсии, полученной щелочным и щелочно-солевым методами из гольевой спилковой обреза шкур КРС свидетельствует, что по таким показателям как дисперсность, степень очистки, процент выхода белка, коллаген, полученный пероксидно-щелочным методом, не уступает, а в ряде случаев и превосходит коллаген, полученный по щелочно-солевой методике [80].

Как было отмечено ранее, концентрация щелочи при щелочно-солевой обработке влияет на интенсивность воздействия на коллаген, и при содержании NaOH в системе NaOH/Na₂SO₄ выше 10% интенсивность воздействия возрастает настолько сильно, что коллаген начинает растворяться даже в воде. Совместив химические воздействия щелочно-солевой системы, сильное измельчение и механические воздействия, получили щелочную дисперсию коллагена (ЩДК) в воде непосредственно после щелочно-солевой обработки.

Полученная дисперсия имеет pH 11-12. Изоэлектрическая точка ЩДК находится при pH = 5.5-6. Вязкость щелочной дисперсии коллагена зависит от продолжительности щелочно-солевой обработки, значительно уменьшаясь с ее удлинением. Следовательно, чем продолжительнее воздействие щелочно-солевой системы, тем большей деструкции подвергаются частицы коллагена.

ВЫВОДЫ

Резюмируя изложенный обзор, можно отметить, что вопросами улучшения качества и эксплуатационных свойств изделий из полиакрилонитрильного волокна занимались многие ученые.

Применяя современные методы модификации полимеров, а также путем-синтеза привитых сополимеров дает возможность получения белоксодержащие полимеры. Немаловажный интерес в этой направлении представляет модификация ПАН фибриллярными белками.

Предложен ряд способов использования волокнистых отходов натурального шелка, растворами коллагена для поверхностной обработки или введением в прядильный раствор. Однако для приготовления белок содержащего модифицирующего препарата необходимо дополнительные установки и усложнения осуществляемой технологии.

Актуальным является разработка процесса модификации волокна нитрон водным раствором серицина и коллагена, регенерированный из сточных вод соответствующих предприятия.

Глава 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследований и использованные материалы

Для исследования были использованы волокно нитрон следующего состава :

(производственные данные, %)

Акрилонитрил	92,4
Метакрилат	6,0
Итаконовая кислота	1,3
Содержание азота	23,9

2.2. Определение влажности волокнистого материала

Влажность исследуемых образцов проводили в соответствии ГОСТа 6611.4. Волокнистые материалы вследствие гигроскопичности в зависимости от различных условий хранения могут содержать различное количество влаги.

Содержание влаги по потере массы при высушивании в сушильном шкафу определяют следующим образом. Сначала бюксы доводят до постоянного веса. Бюксы взвешивают с точностью до 0.0002 г и выдерживают в сушильном шкафу при температуре 105⁰С в течение 3-х часов. После этого бюксы помещаются в эксикатор на 20 минут для охлаждения и взвешиваются. Высушивание повторяется несколько раз.

Бюкс считается высушенным, если два последних взвешивания не отличаются между собой больше чем на 0.0002 г. Затем в эти бюксы помещаются навески волокна, взвешиваются и высушиваются при температуре 105⁰С в течении 1 часа, охлаждают в эксикаторе 20 минут, взвешивают и снова сушат. Сушат до тех пор, пока два последовательных взвешивания не отличаются между собой больше чем на 0,0002 г.

Формула для определения влажности:

$$A = \frac{B - C}{B - D} \cdot 100\%$$

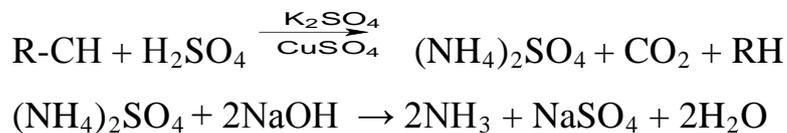
где: В – начальный вес волокна с бюксам, г;

С – вес сухого волокна с бюксам, г;

Д – вес абсолютно сухого бюкса, г.

2.3. Определения содержания азота

Метод основан на восстановлении нитрильных групп и образовании аммиака по схеме:



РЕАКТИВЫ И АППАРАТУРА

Сульфат меди, ч.д.а,

Сульфат калия, ч.д.а,

Серная кислота, ч.д.а, плотн 1,84 г/см³

Пергидроль, ч.д.а,

Едкий натр, ч.д.а,

Борная кислота, х.ч., 2%- ный раствор.

Смешанный индикатор – 6,25мл 0,1%- ного раствора метилового красного и 0,75 мл 0,1% ного раствора метиленового синего.

Метиловый красный раствор, 0,1 г красителя в смеси, состоящей из 300 мл 98% ного этилового спирта и 200 мл дистиллированной водыю.

Соляная кислота ч. д. а., 0,1 н. раствор

Ход определения. На аналитических весах взвешивают две навески полимера (0,1 – 0,15 г) на беззольных фильтрах. К полимеру добавляют примерно по 0,5 г смеси CuSO₄ и K₂SO₄ (соотношении 1:5). Навески завертывают в фильтры и опускают в колбы Кьельдаля (каждую навеску в отдельную колбу), куда добавляют по 10 мл концентрированной серной кислоты. Каждую колбу нагревают на электроплитке. Через 3ч после начала кипения в колбу добавляют 5-7 капель пергидроля и нагревают еще в течение 3ч, пока содержимое колбы не станет прозрачным. Затем наливают 100 мл воды так, чтобы обмыть горлышко и пробку колбы, опускают в колбу капилляры (для смягчения толчков при кипячении) и подключают ей к прибору, как показано на рис. 2.1. В колбу через капельную воронку

дистиллированной воды. Перед добавлением щелочи конец холодильника 3-прибора Парнаса должен быть погружен в поглотительную жидкость – 2%-ную борную кислоту с несколькими каплями смешанного индикатора фиолетового цвета. Содержимое каждой колбы кипятят в течение 45 мин, начиная с момента перехода фиолетовой окраски раствора в поглотительной склянке в зеленую. Затем холодильник вынимают из поглотителя и продолжают кипячение еще в течение 5-10 мин, чтобы промыть холодильник парами. Жидкость в поглотительной колбе титруют 0,1 н. раствором соляной кислоты. Конец титрования определяют по переходу зеленой окраски в фиолетовую «со свидетелем».

Расчет. Содержание азота в полимере А (в%) вычисляют по уравнению

$$A = \frac{a \cdot 0,1 \cdot K \cdot 1,4}{g}$$

а – объем 0,1 н. соляной кислоты, израсходованной на титрование, мл;

К – поправочный коэффициент к титру 0,1 н. раствора соляной кислоты;

G – навеска полимера, г ;

1,4 – увеличенное в 100 раз количество азота, соответствующее 1 мл 0,1 н. растворов соляной кислоты.

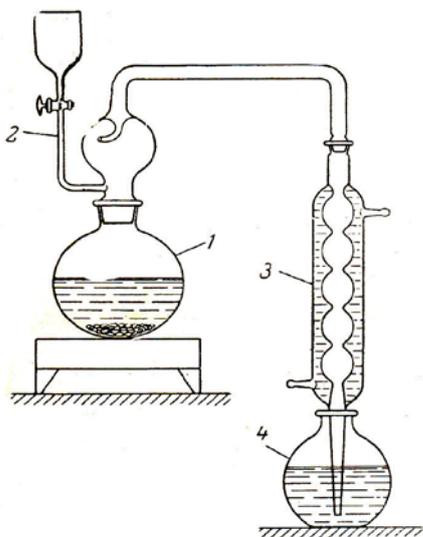


Рис. 2.1. Прибор Парнаса для определения содержания азота в полимере.

1-круглодонная колба, 2-капельная воронка, 3-шариковый холодильник, 4-приемная колба

По содержанию азота в полимере вычисляют содержание других мономеров В (в%), например винилацетата, метилметакрилата, метилакрилата и т.п., кроме мономеров, содержащих азот:

$$B = \frac{(25,8 - A)100}{25,8}$$

25,8–фактическое содержание азота*(%) в гомополимере акрилонитрила [81].

2.4. Приготовления прядильного раствора

Изучения влияния условий формования и модификации ПАН волокна в авиважной ванне путем формования 12%ного раствора ПАН на Малой установке лабораторной (МУЛ). Прядильный раствор готовили растворением полимера в диметилформамиде.

Расчетный количество, измельченного воздушно сухого волокна ПАН помещали в круглодонную колбу со шлифом и добавляли расчетное количество растворителя. Растворения проводили при 80 °С в течении 120 мин. Прядильный раствор после охлаждения, оставили для обезвоздушивания.

2.5. Определения белка в модифицированном волокне

Модифицированное волокно после промывки горячей и холодной водой в количестве 3÷-4 г экстрагируют раствором, состоящим из 44%-ного водного раствора хлористого кальция и ледяной уксусной кислоты, взятых в соотношении 75:25 (объемных). Волокно экстрагируют в течение 30÷240 минут при 90÷100°С на водяной бане, промывают 3 раза горячей дистиллированной водой и отжимают до остаточной влаги 130÷140%, пропуская через плюсовку.

Отжатое волокно обрабатывают при температуре 60°С раствором калгона концентрации 3 /л в течение 30 минут, отжимают, а затем замачивают в дистиллированной воде при температуре 60 °С на 30 минут, после чего промывают холодной дистиллированной водой (до отсутствия ионов Ca⁺⁺) и сушат до постоянной массы при 100÷105°С. Удаляемое количество белка определяют по формуле:

$$Z = \frac{(A - B)}{A} \quad \text{или} \quad Z'' = \frac{(A - B)}{A} B$$

Где, Z – масса белка, удаляемого при экстракции, г;

Z'' - масса белка, удаляемого при экстракции, %;

A- масса сухого волокна до экстракции, г;

Б - масса сухого волокна после экстракции и обработки раствором калгона, г;

В – общая масса высушенного, предварительно промытого модифицированного волокна, г.

Общее количество белка, содержащегося в модифицированном волокне:

$$\Phi = g_2 + Z \quad \text{или} \quad \Phi'' = g''_2 + Z''$$

где, Φ и Φ'' общее количество белка, соответственно в г и %;

g и g'' -удаляемое количество белка при промывке водой, соответственно, в г и %;

Z и Z'' -количество белка, удаляемое при экстракции соответственно, в г и %.

2.6. Определение полимера

Прядильный раствор диметилформамидного способа производства

Определение полимера

Ход определения. Около 1-1,5 г прядильного раствора помещают в бюкс и взвешивают на аналитических весах, навеску переносят на стекло и по разности весов определяют количество раствора на стекле. Раствор накрывают другим стеклом и стекла сдавливают, чтобы между ними образовался равномерный слой раствора. Затем стекла отделяют друг от друга и помещают на 10 мин в кристаллизатор с дистиллированной водой при комнатной температуре. Полученные пленки переносят в стакан с дистиллированной водой. Воду с пленками нагревают до кипения и пленки кипятят в течение 10 мин. Затем их переносят во взвешенный бюкс и сушат в шкафу при 110 °С до постоянной массы.

Расчет .Содержание полимера в растворе А (в%) вычисляют по уровню

$$A = a \cdot 100/b$$

a – масса пленки , г;

б –навеска прядильного раствора, г. [81]

2.7. Формование волокна на малой лабораторной установке (МУЛ)

Опытные образцы исходного и модифицированного полиакрилонитрильного волокна были получены на одноместной малой лабораторной установке МУЛ. МУЛ, сконструированной ЭКБ ВНИСВа, изготовленной киевским экспериментальным мастерским КЭМ. Схема формования нитей представлена на рис.2.2.

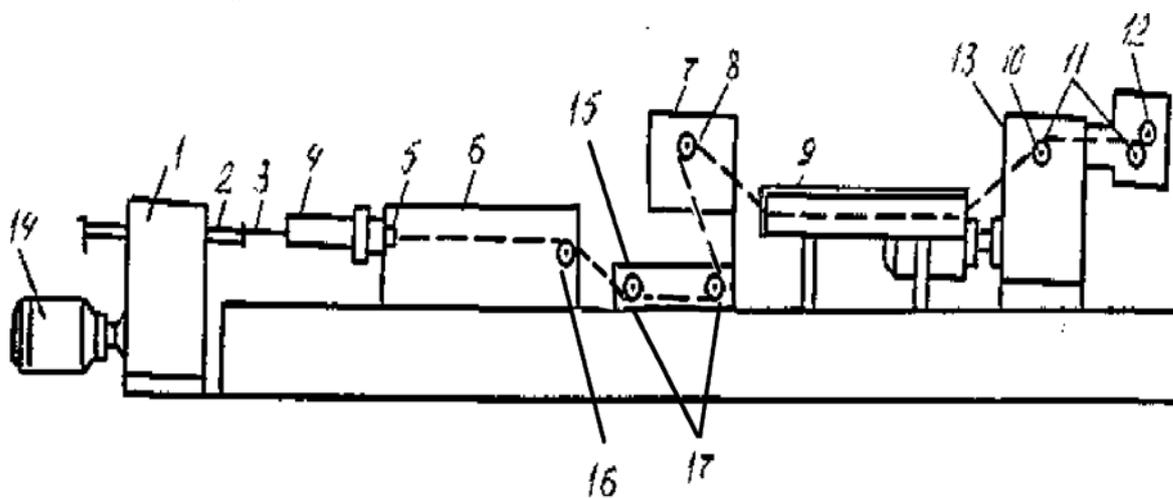


Рис.2.2. 1,7,13-редуктор; 2-толкатель; 3-шток; 4-шприц; 5-фильерный комплект; 6-осадительная ванна; 8-прядильный диск; 9-пластификационная ванна; 10 - вытяжной диск; 11-нитераскладчик; 12-бабина; 14-электродвигатель; 15-замасливающей ванна, 16,17-нитепроводник.

Прядильный раствор после обезвоздушивания наливается в шприц и устанавливается в корпус оборудования. Объем шприца рассчитан на 80 мл раствора. Шприц состоит из корпуса оснащенный рубашкой, поршнем и гнездом для фильерного комплекта. Прядильный раствор поршнем с помощью толкателя равномерно выдавливается через фильеру и попадает в осадительную ванну. В качестве осадительной ванны используется водный раствор диметилформамида. Прядильный раствор, попадая в осадительную ванну осаждается в виде нити и принимается в прядильный диск. Затем гель волокно проходя пластификационную ванну направляется во вторую вытяжной диск и с помощью нитераскладчик наматывается на бобину. За

счет разницы линейных скоростей прядильного и вытяжного диска гель волокно вытягивается.

2.8. Методы исследования структурно-механических свойств нитей

Разрывная нагрузка и удлинение при разрыве.

Прочностные характеристики нитей определили по ГОСТу 6611.2-73 на разрывной машине «Statimat C», «AUTOGRAPH AGS-H»

«Statimat C» предназначен для измерения разрывных характеристик нитей, пряжи и т.д. Прибор является автоматической разрывной машиной, которая работает по принципу постоянной скорости деформации согласно стандартам DIN 51 221, DIN 53 834, ISO 2062. Нагрузка: 0,1 ~ 100 Н; Удлинение: 0,1-800 %.

Точность измерений: разрывной нагрузки 0,1 % от мощности измерительной головки; удлинения 0,1 % от заданного значения.

Разрывная машина «AUTOGRAPH AGS-H» предназначена для измерения разрывных характеристик нитей, пряжи из различных волокон. Разрывная машина «AGS-H» работает с помощью специальной компьютерной программы. На них отображается следующая информация: разрывная нагрузка, Н; разрывное удлинение, %. Коэффициент вариации: диапазон измерений прибора- 0,1 Н ÷ 20 Н; расстояние между зажимами- 5 ÷ 50 см; точность измерений: ±0,1 Н.

2.9. Характеристика использованных реактивов и красителей.

В работе в качестве модифицирующего агента было использована сточная вода цеха подготовки шелкового производства, красители и химические вещества характеристики, которых представлены в табл.2.1

где R – алкильные или арильные остатки. Положительно заряженный четвертичный атом азота может входить и в состав гетероцикла. В качестве аниона X^- в молекулу красителя обычно входят ионы Cl^- или $CH_3SO_4^-$. Они мало влияют на красящие свойства красителя, но играют важную роль в процессе его растворения в воде.

В настоящее время различают три группы катионных красителей.

1. Красители с положительным зарядом, локализованным в боковой цепи;
2. Красители с положительным зарядом в хромофорной части молекулы;
3. Красители, катион которых образуется при протонировании.

Окраски красителями этих групп, обладают высокой светостойкости.

2.11. Крашение катионными красителями ПАН волокна

Первый способ:

Состав красильной ванны (% от веса волокна). Модуль ванны 1 : 50.

Краситель – 3%

Уксусная кислота – 5 %

ПАВ – 1 г/л

Крашение начинают при температуре $50^{\circ}C$, повышают температуру в течение 45 минут до кипения и красят при кипении 60 – 90 минут. Далее волокно промывают теплой водой, а затем холодной. После чего волокно высушивают. Второй способ:

Состав красильной ванны (% от веса волокна). Модуль ванны 1 : 50.

Краситель – 3%

Уксусная кислота – 5 %

Глауберова соль – 10%

ПАВ – 1 г/л

В красильную ванну при температуре $60^{\circ}C$ вводят глауберовую соль, уксусную кислоту до pH 4,5, затем вводят раствор красителя и обрабатывают окрашиваемый материал в течение 10 минут. Далее красильную ванну нагревают в течении 20 минут от 60 до $80^{\circ}C$. Поскольку при температуре

выше 80⁰С скорость крашения резко возрастает, температуру до 100⁰С повышают со скоростью 2⁰С в минуту. При кипении волокнистых материал обрабатывают в течение 30 минут. После крашения ванну охлаждают до температуры 70⁰С. Для сохранения эластичности волокна охлаждение ванны следует проводить медленно. Затем волокно промывают водой, отжимают и сушат.

2.12. Крашение модифицированного волокна нитрон активными красителями

Крашение модифицированного гелль - волокна проводят в растворе содержащем, (г/л):

Краситель - 4,5;

Na₂SO₄ - 4,0;

Уксусная кислота (30%-ная) до рН=3.

Подогревают раствор красителя до 400⁰С, вводят Na₂SO₄, уксусную кислоту до рН=3. Затем обрабатывают окрашиваемый материал в течение 3 с, при температуре 600 °С. После крашения волокно выдерживают на воздухе, при комнатной температуре 20⁰С. Затем волокно промывают холодной и горячей водой (500 °С), отжимают и сушат.

Для крашения сухого модифицированного волокна нитрон готовят красильный раствор, содержащий 4,5 г/л красителя и Na₂SO₄ (4 г/л), опускают волокно и красят, постепенно доводя температуру раствора до 80÷850⁰С. Продолжают крашение при этой температуре 15 мин, вводят NaOH в виде раствора и красят волокно в щелочной среде в течение 30 мин. После крашения образец промывают в холодной воде и сушат.

2.13. Методика определения устойчивости окраски к действию раствора мыла

Определение прочности окрасок проводили в соответствии с ГОСТ 9733.4-83 на приборе «Dyed color fastness testing laundering machine LM-12».

Окрашенные образцы, сшитые с одной стороны шелковая ткань, с другой стороны ткань из модифицированного нитрона помещают в стакан

емкостью 50 мл с мыльным раствором 5 г/л. Обрабатывают в течении 30 минут при температуре 400 °С. Затем образец промывают в холодной воде.

2.14. Методика испытания качества окраски к действию пота

Проверку устойчивости окрасок к поту проводили в соответствии с ГОСТ 9733.6-83 на приборе «Color fastness to perspiration model- CF-5».

2.15. Методика испытания качества окраски к трению

Определение прочности окрасок к трению проводили в соответствии с ГОСТ 9733.27-83 на приборе «AR-2».

2.16. Определение неровноты крашения

Неровноту крашения определяли по формуле:

$$\delta = \frac{\sum(E_{cp} - E_i)^2}{n - 1}, \quad \text{где}$$

E_{cp} -среднее значение разнооттеночности,

E_i - значение разнооттеночности для каждого окрашенного образца,

n - число окрашенных образцов.

Значения показателя разнооттеночности E_i определяли в соответствии с ГОСТ 8205-76 с помощью системы компьютерно-спектральных машин «HYPER CHOSHOKU-SENKA TX» [82].

2.17. Определение интенсивности окраски

Интенсивность цвета окрашенного образца рассчитывали по формуле, математически связывающей коэффициент отражения окрашенной ткани и концентрация красителя по формуле Кубелки – Мунка:

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}, \quad \text{где}$$

K – коэффициент поглощения света материалом;

S – коэффициент рассеяния;

R – коэффициент отражения окрашенного образца ткани при определенной длине волны. Значения коэффициента отражения определяли на спектрофотометре системы «HYPER CHOSHOKU-SENKA TX» и, подставляя в формулу Кубелки – Мунка определяли K/S [82].

2.18. Определение красителя на волокне

Для построения концентрационной кривой на аналитических весах с точностью до 0,0001 г берут 0,1 – 0,2 г отбеленной неокрашенной ткани и 0,015 г красителя. Навеску ткани натурального шёлка и красителя растворяют при охлаждении в течение 50 – 60 мин в 50 мл раствора серной кислоты концентрацией 98% и навеску нитроновых волокон растворяют диметилформамиде. Полученный раствор переносят в микробюретку.

В мерные колбы объемом 250 мл отмеряют различное количество приготовленного раствора, а именно: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл. После этого растворы разбавляют дистиллированной водой до метки.

Растворы, содержащие в одинаковом объеме различного число граммов красителя, колориметрируют на фотоэлектроколориметре.

По показаниям реохорда фотоэлетроколориметра и соответствующим им концентрациям красителя строят концентрационные кривые.

После этого, навеску окрашенной ткани из натурального шёлка весом 0,1 – 0,2 г смачивают несколькими каплями дистиллированной воды, растворяют при охлаждении в 10 – 15 мл химически чистой серной кислоты и навеску из нитроновых волокон растворяют диметилформамиде в течение 50 – 60 мин. Полученный раствор выливают в мерную колбу объемом 250 мл и доводят до метки с добавлением дистиллированной воды. Получают

прозрачный устойчивый золь, который доведенный до определенного объема колориметрируют.

2.19. Определение коэффициента диффузии процесса крашения

Расчет коэффициента диффузии проводится по уравнению:

$$D = \frac{0.063 \cdot R^2}{t_{1/2}}$$

Где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сек}$; R – радиус волокна, см ;

$t_{1/2}$ – время сорбции красителя, составляющее половину от равновесной, сек .

2. 20. Сорбционные исследования

Сорбцию паров воды изучали при помощи пружинных вольфрамовых весов Мак – Бена с чувствительностью 1,5 мг/мм при $25 \pm 0,1$ °С и остаточном давлении 10-5мм.рт.ст. Проводили 5 параллельных определения. Относительная ошибка измерения составляла 1,5%. Оценку величины радиусов пор, проводили согласно методике [83].

По изотермам сорбции оценивали величину удельной поверхности, $S_{уд}$, шелка. Удельную поверхность шелка рассчитывали по уравнению Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ) согласно методике [84].

$$S_{уд} = x_m/M \cdot N \cdot F_m \cdot 10^{-20},$$

где: $S_{уд}$ – удельная поверхность $\text{м}^2/\text{г}$, x_m – емкость монослоя выражается в граммах адсорбата на грамм твердого тела, M – молекулярная масса адсорбата, N – число Авагадро $6,02 \times 10^{23}$ молекул на моль, A_m – площадь поперечного сечения молекул адсорбата (A_2), т.е. площадь, которую адсорбированная молекула займет на поверхности твердого тела в заполненном слое. Суммарный объем пор вычисляли по формуле: $W_0 = a/d$,

где : a – масса адсорбента, взятая при насыщении $P_i/P_{i0}=1$,

d – плотность адсорбента.

Средний радиус капилляров вычисляли из соотношения

2.20. Рентгеноструктурный анализ модифицированного волокна

Рентгенографические исследования образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3Н с монохроматизированным Cu K_α - излучением при напряжении 22 кВ и силе тока 12 мА, которые подбираются в зависимости от препарата. Образцы готовили путем прессования измельченных препаратов в виде таблеток. Съемку проводили в интервал $2\theta = 10^\circ - 35^\circ$. C_k определяли по методу Германа-Вейдингера, представлены в дифрактограмме [85] и определяли по формуле:

$$C_k (\%) = (I_k - I_a) / I_k \cdot 100 \%$$

Почти все непроводящие образцы, которые исследуются в РЭМ, необходимо покрыть тонкой пленкой проводящего материала. Для этого образец помещали в высоковакуумный испаритель ВУП-4К и покрывают серебром. Исследования проводили на электронном микроскопе марки РЭМ-250.

2.22. Оценка точности измерения

В результате каждого отдельного измерения получается не истинное (а), а приближенное значение измеряемой величины (х). Приближенное значение отличается от истинного на величину погрешности (ошибка). Ошибка измерения подразделяются на грубые (неверно выбран объект измерения, небрежно произведенное исследование, в расчете допущена арифметическая ошибка и т.д.) и случайные. Они, подобно другим погрешностям, так же причинно обусловлены, но каждая причина в отдельности себя не проявляет и ее невозможно учесть. Например, при взвешивании на аналитических весах на результат измерения воздействуют температура воздуха и его влажность, вибрация опоры, положение наблюдателя и т.д., в результате - ошибка в четвертом знаке.

Каждая случайная ошибка обусловлена множеством причин, поэтому при многократных повторениях они получают различными по величине и знаку.

В правильно проведенном эксперименте грубых и систематических ошибок, как правило, нет, поэтому при оценки точности измерений, сделанных в одинаковых условиях (равноточных измерениях), сталкиваются со случайными ошибками [86].

Точность произведенных измерений оценивается посредством целого ряда критериев точности.

$$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n}$$

\bar{X} - среднее значение опытного показателя:

$X_{1,2,3,\dots,n}$ - опытное значение показателя, результат единичного измерения;

n – число параллельных опытов.

S^2 - дисперсия случайной ошибки:

$$S^2 = \frac{\left(X_1 - \bar{X}\right)^2 + \left(X_2 - \bar{X}\right)^2 + \left(X_3 - \bar{X}\right)^2 \dots + \left(X_n - \bar{X}\right)^2}{n-1}$$

S - Среднеквадратичное отклонение: $S = \sqrt{S^2}$

X_{np} - предельно случайная ошибка: $X_{np} = 2S$

ΔX - доверительный интервал среднего значения определяет границы возможной погрешности с определенной вероятностью 95% и с учетом числа параллельных испытаний (числа степеней свободы): $\Delta X = \frac{tS}{\sqrt{n}}$

t – критерий Стьюдента (табличные данные, зависящий от статический надежности % и числа степеней свободы ($n-1$))

C - коэффициент вариации: $C = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$

Пример расчета:

Метод определения количества фиксированного красителя:

$n = 3, X_1=26,9$ г/кг, $X_2=26,46$ г/кг, $X_3=27,1$ г/кг

$$\bar{X} = \frac{26,9 + 26,5 + 27,1}{3} = \frac{80,5}{3} = 26,8$$

$$S^2 = \frac{(26,9 - 26,8)^2 + (26,5 - 26,8)^2 + (27,1 - 26,8)^2}{3-1} = \frac{(0,01 + 0,09 + 0,09)}{2} = 0,1$$

$$S = \sqrt{0,1} = 0,32 / \text{кг} ; X_{np} = 2 \cdot 0,3 = 0,62 / \text{кг}$$

$$\Delta X = \frac{tS}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot 0,3}{\sqrt{3}}$$

Из таблицы 10 [13, с.184] t – критерий Стьюдента статический надежности % и числа степеней свободы n-1=2, t=4,3

$$\text{Доверительный интервал: } \Delta X = \frac{tS}{\sqrt{n}} = \frac{4,3 \cdot 0,3}{\sqrt{3}} = 0,93 \text{ или } 26,8 \pm 0,93 \text{ г/кг}$$

или границы доверительного интервала $25,87 < 26,8 < 27,7$

$$\text{Коэффициент вариации: } C = \frac{0,3}{26,8} \cdot 100\% = 0,02 \cdot 100 = 0,2\%$$

Ошибки остальных методов рассчитывается также (табл. 2.3)

Таблица 2. 3

Оценка точности измерений

№	Исследуемые параметры	Уср	X	h	S2	S	Xпр	C
1 2 3	Сорбция красителя	15,44 15,92 16,10	15,85	0,24	0,118	0,34	0,68	2,14%
1 2 3	Фиксация красителя	12,50 12,92 13,0	12,8	0,21	0,07	0,27	0,54	2,1%
1 2 3	Влажность волокна	2,0 2,10 2,2	2,10	0,07	0,01	0,1	0,2	1,4%
1 2 3	Влажность модифицированного волокна	2,0 2,6 2,1	6,9	0,2	0,07	0,26	0,52	3,76%
1 2 3	Влажность катионового синего	7,52 7,57 7,59	7,56	0,026	0,0007	0,026	0,053	0,35%
1 2 3	Влажность катионового красного	4,95 4,83 5,01	4,93	0,066	0,008	0,091	0,183	1,86%

ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ МОДИФИКАЦИИ ВОЛОКНА НИТРОН БЕЛКОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

3.1. Исследование возможности модификации ПАН волокна белковыми веществами

При производстве и переработке любого вида волокна образуются различного вида отходы, относительное количество их зависит от многих факторов, основными из которых являются: совершенство технологии, состояние и технологический уровень оборудования, культура производства.

Наряду с поиском путей совершенствования технологии и оборудования перспективным может оказаться разработка методов эффективного использования образующихся отходов.

В предприятиях по переработке шелка и кожи в большом количестве образуется сточная вода содержащей белковые вещества. Отработанная сточная вода частично очищается и сбрасывается в стоки.

Использование водных растворов белков для модификации геля волокна нитрона методом инклюзионной обработки открывает новые перспективы улучшения их гигиенических свойств. Он имеет ряд преимуществ перед методом формования волокна из смеси полимеров или использования природного полимера на стадии сополимеризации, химической модификации синтетического полимера на основе полимераналогичных превращений.

Практически все белки построены из 20 α -аминокислот, принадлежащих, за исключением глицина, к L-ряду. Аминокислоты соединены между собой пептидными связями, образованными карбоксильной и α -аминогруппами соседних аминокислотных остатков. В процессе растворения белок расщепляется на мелкие фрагменты, вследствие увеличивается количества функциональных групп.

В растворе серицина имеются фрагменты следующими функциональными группами: -ОН, -СООН, -NH₂, в растворах коллагена также имеется вкше перечиленнке грцппк, но в другом соотношении.

Структура химических волокон формируется в процессе нитеобразования. Основной задачей процесса формования является, придание полимеру такой физической структуры, чтобы она обеспечивала требуемые физико-механические свойства волокна. Структура полимера начинает создаваться еще в прядильном растворе. Прядильный раствор представляют собой структурированные системы сложного строения. Сольватированные макромолекулы, взаимодействуя между собой, образуют более или менее упорядоченные рои, пачки, имеющие флуктуационный характер, пачки сольватированных макромолекул, взаимодействуя между собой, образуют сложную пространственную сетку лабильных связей, создавая структуру раствора. При истечении раствора из фильеры под воздействием сдвиговых усилий, развивающихся при продавливании прядильного раствора через фильеру, первоначальная структура раствора разрушается [87]. При протекании раствора через отверстия фильеры структура его претерпевает значительные изменения, которые частично остаются зафиксированными в волокне

Одним из основных моментов формования волокна является высаживание полимера из раствора. При этом протекают различные взаимосвязанные процессы. Волокно после осаждения полимера из прядильного раствора представляет собой высокопористый студень, состоящий из пространственной сетки набухшего в растворителе полимера, заполненной смесью осадителя с растворителем свежесаживаемое из раствора волокно подвергают вытягиванию промывке от растворителя, сушке, термообработке и отделке различными препаратами, во всех этих операциях происходит изменение структуры полимера и поэтому все они в той или иной степени влияют на свойство готового волокна [88]. Во время высаживания из раствора под влиянием развитого продольного градиента сдвига образуется структурная сетка гел-волокна, имеющая микрофибрилярное строение. Толщина микрофибрилл составляет несколько сот ангстремов, микрофибриллы образует более крупные фибриллярные

образование, составляющие основную структуру во время вытягивания проявляется в первую очередь в изменении его плотности. Пластификационная вытяжка свежесформованного волокна представляет собой необратимую деформацию межмолекулярных связей структурных элементов геля без существенного изменения величины внутренней поверхности волокна. При этом происходит уплотнения структурных элементов в волокне, волокно после пластификационной вытяжки и промывки представляет собой плотный гель, инклюдированный водой или реагентами отделочной ванны.

Авторы работы [89] изучили влияние состава осадительной ванны на пористость ПАН-волокон, а также плотность и пористость волокон на различных стадиях технологического процесса. ДМФ и из раствора в роданида натрия, показало, что волокна первого типа имеют большую удельную поверхность. $S_{уд} = 30-8 \text{ м}^2/\text{г}$ и суммарный объем пор $W = 0,06-0,60 \text{ см}^3/\text{г}$. Что свидетельствует о большом количестве пор капиллярного типа. Основная масса пор имеет эффективный радиус 20-40 нм.

В связи с этим было, решено изучить возможность модификации ПАН волокна растворами белка, после осадительной ванне перед пластификационной вытяжке.

Возникновения неравномерной окраски волокна нитрон при стандартных условиях крашения обуславливается различиями в плотности упаковки структурных элементов волокна, определяющих различия в скорости диффузии молекул красителя в полимерный субстрат, за равные промежутки времени волокна сорбируют тем больше красителя, чем больше коэффициент диффузии его в волокно, однако изменить скорость диффузии красителя в волокно могут и закапсулированные в волокне белки. Вводимые белки в гель-волокно при модифицированных обработках, имеют многочисленных функциональные группы, который способствует улучшения его окрашиваемость.

В малой лабораторной установке было, сформован ПАН волокно из ДМФ раствора и после осадительной ванне был обработан водным раствором серицина и коллагена разной концентрации. Изучена физико-механические свойства модифицированного волокна. (табл.3.1)

Таблица 3.1

Влияния природы модифицирующего агента на физико-механические свойства волокна ПАН

Качественные показатели образцов	Модифицированные образцы обработанные раствором белка				
	исходный	Коллаген, г/л		Серицин, г/л	
		0,6	0,3	0,5	0,25
Линейная плотность, текс	0,317	0,337	0,323	0,329	0,321
Относительная прочность, сН/текс	25,8	23,3	26,1	24,2	26,4
Неровномерность по прочности, %	2,4	5,8	4,1	4,8	3,7
Удлинение при разрыве, %	37,6	40,7	36,6	33,4	34,0
Неровномерность по удлинению, %	0,3	2,8	1,4	1,4	0,8

По результатам эксперимента видно, что модификация приводит к повышению линейной плотности волокна, удлинение при разрыве. Относительная прочность волокна модифицированным раствором относительно низкой концентрации белка выше, чем у исходного. По-видимому, более разбавленных растворах процесс диффузия белка в структуру геля волокна протекает быстрее. Относительно маленькие фрагменты макромолекул белка легко диффундирует в поры геля волокна и приводит уплотнению его структуры. Таким образом, можно объяснить повышения прочности образцов ПАН волокна обработанный растворами белка низкой концентрации. Гель волокна имеющий высокую объемные свойства, проходя ванну содержащий водный раствор белка максимально сорбирует, затем обработанный волокно проходит пластификационную вытяжку. В результате сорбированный, модифицированный агент остается за

капсулированный в структуре волокна. Методом экстракционного растворения было определена количество белка на волокне (табл3.2).

Таблица 3.2

Зависимость количества белка на волокне от концентрации белка в модифицирующей ванне

Концентрации белка в модифицирующей ванне	Количество белка	
	В растворе до обработки волокна, г/л	На волокне, в % от массы волокна
Водный раствор серицина:	0,5	1,0
	0,25	0,9
Водный раствор коллагена :	0,6	0,5
	0,3	0,7

Содержания белка в модифицированном волокне, обработанный растворами с более низкой концентрации модифицирующего агента относительно высшее.

3.2. Исследования влияния модификатора на процесс крашения

Модификация волокна нитрон растворами белка, улучшая гигиенические свойства и изменяя структуру (усаживаемость и пористость) может повлиять на крашиваемость волокна.

Известно, что волокно нитрон выпускается окрашенным в массе в различные цвета с использованием катионных красителей, синтезированных специально для этой цели. В то же время в различных отраслях текстильной промышленности крашению подвергается готовое нитроновое волокно в чистом виде или в смеси с другими синтетическими и натуральными волокнами. В связи с этим, исследовали процесс крашения модифицированного белками нитронового волокна катионными, активными, красителями.

Объектом исследования были исходный и модифицированный волокна нитрон. Сорбцию красителей определяли колориметрированием растворов до и после крашения.

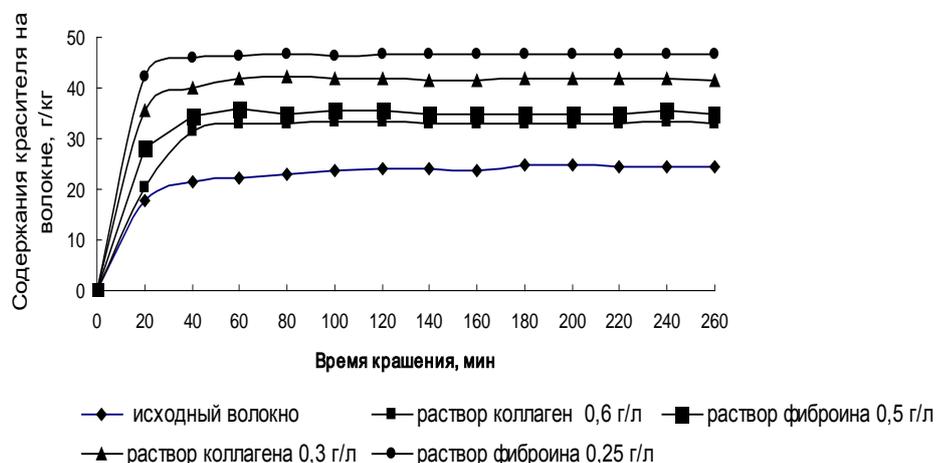


Рис. 3.1. Кинетика процесса крашения модифицированного волокна раствором коллагена и серицина катионным красным С при 75⁰С

В модифицированных образцах содержания красителя увеличивается. Количество красителя на волокне модифицированный серицином по сравнению с другими красителями больше. Необходимо отметить, увеличение белка на волокне способствует повышению фиксации красителя.

Далее было изучена кинетика крашения модифицированного волокна катионным красителем и рассчитан коэффициент диффузии процесса крашения (рис.3.2, 3.3, 3.4,3.5,3.6)

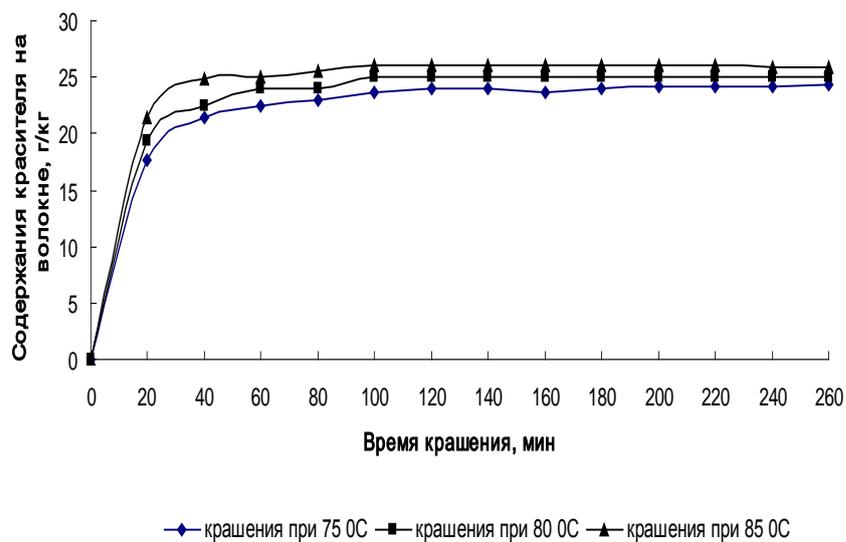


Рис. 3.2. Кинетика процесса крашения ПАН волокна катионным красным С

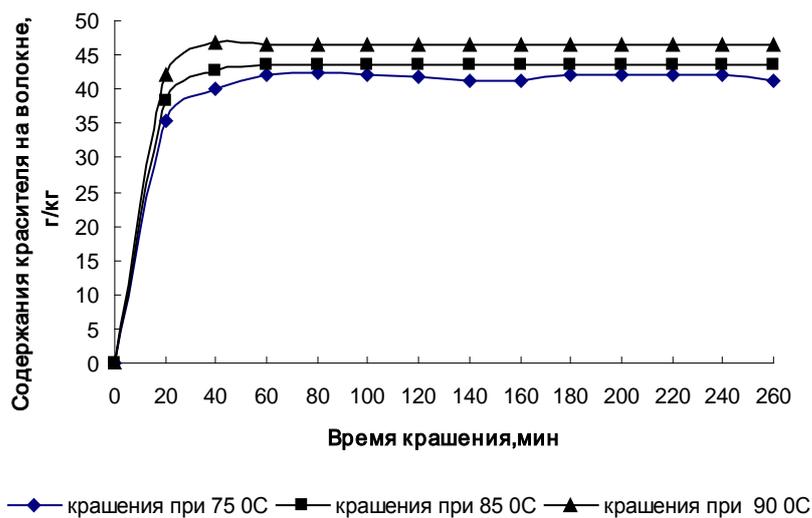


Рис. 3.3. Кинетика процесса крашения модифицированного волокна раствором коллагена концентрацией 0,3г/л, катионным красным С

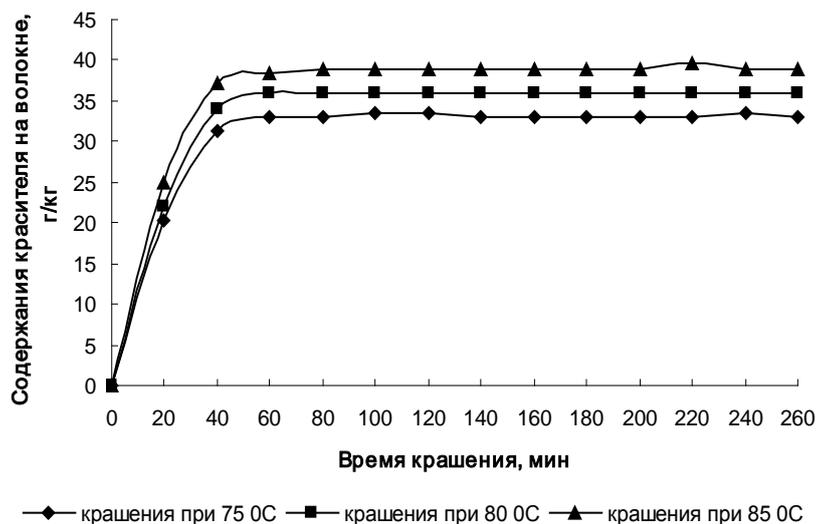


Рис. 3.4. Кинетика процесса крашения модифицированного волокна раствором коллагена концентрацией 0,6 г/л, катионным красным С

Изучение кинетики процесса крашения модифицированных волокон коллагеном способствует повышению количество связанного красителя на волокне по сравнению к исходному до 1,5 раза. Необходимо отметить волокно обработанный водным раствором 0,6 г/л коллагена связывает относительно меньше красителя.

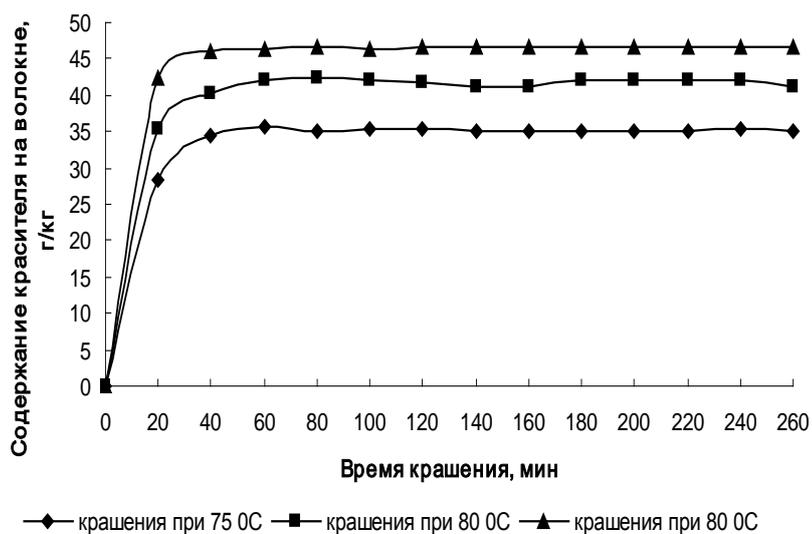


Рис. 3.5. Кинетика процесса крашения модифицированного волокна раствором серицина концентрацией 0,5 г/л, катионным красным С

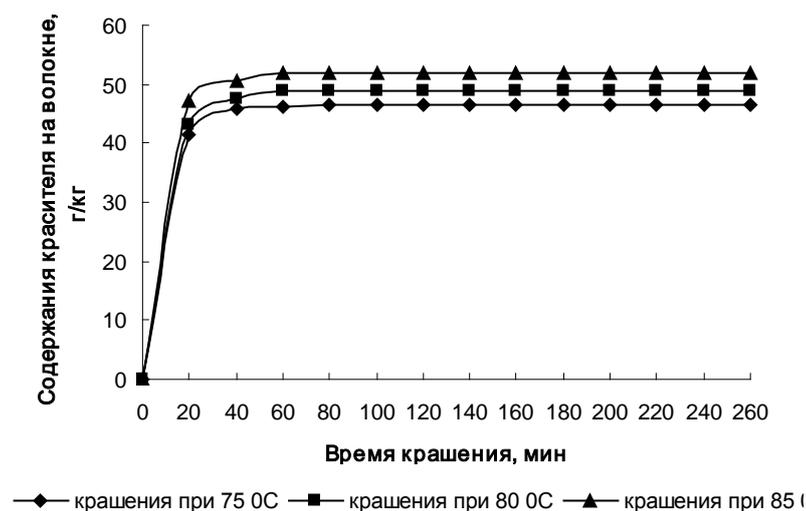


Рис. 3.6. Кинетика процесса крашения модифицированного волокна раствором серицина концентрацией 0,25 г/л, катионным красным С

Количество фиксированного красителя на модифицированном волокне увеличивается в случае применения раствора модификатора концентрации 0,25г/л до 1,9 раза, а в случае концентрации 0,5 г/л до 1,6 раза. В этом случае также наблюдается увеличения количество связанного красителя на волокне в случаях применения раствора модификатора с более низкой концентрацией.

Повышения температуры крашения способствует связыванию большего количество красителя на волокне. Такая закономерность наблюдается как при крашении контрольных, так и при крашении модифицированных образцов. Поэтому при непрерывных способах крашения, которые характеризуются очень незначительным временем контакта волокнистого материала с раствором красителя, температуру крашения следует поддерживать на более высоком уровне.

Если же время нахождения волокна в красильном растворе постоянно увеличивать, например, до момента насыщения полимера красителем, то, как следует из приведенных результатов кинетики сорбции, осуществлять процесс крашения при более низкой температуре становится выгодней, чем при высокой температуре. Восприимчивость контрольного и

модифицированного волокон по отношению к красителю с ростом температуры в начальной период, резко возрастает. Это приводит к быстрому установлению равновесия при распределении красителя в исследуемых системах.

Следовательно, надо полагать, что поведение образцов в процессе крашения, проявляя избирательность к определенной микрофизической структуре и химическому составу, свидетельствует об изменении индивидуальной сорбционной и диффузионной способности, характерной для каждого вида образца (табл. 3.3).

Таблица 3.3

Значения коэффициентов диффузии, процесса крашения ПАН-волокон катионным красным С

Коэффициент диффузии · 10 ¹⁵ м ² /сек	Исходный	Модифицированный раствором			
		коллагена		серицина	
		0,6 г/л	0,3 г/л	0,5 г/л	0,25 г/л
75 ⁰ С	7,4	8,6	9,8	9,1	10,6
80 ⁰ С	11,8	18,8	20,5	19,3	21,4
85 ⁰ С	14,5	43,9	46,2	44,8	54,6

Коэффициент диффузии, процесса крашения модифицированных волокон при низкой температуре на 1,4 раза больше, а при высокой температуре это значения увеличивается до 3 раза.

Было проверено, качество окраски окрашенных образцов катионным красным С, определены, неровнота крашения и устойчивость окраски к действию некоторых физико-химических воздействий (табл. 3.4).

Таблица 3.4

Влияние модификации ПАН-волокон на качество окраски катионным красным С

Образцы	Неровнота крашения	Интенсивность окраски, К/С	Прочность окраски к, балл	
			мылу	трению
Исходный	0,038	7,8	5/5/5	5/5

Модифицированный: Раствором коллагена концентрации 0,6 г/л	0,024	8,3	5/5/4	5/4
концентрации 0,3 г/л	0,020	12,0	5/5/5	5/4
Раствором серицина концентрации 0,5 г/л	0,018	11,0	5/5/5	5/4
концентрации 0,25 г/л	0,006	16,7	5/5/5	5/5

Модификация волокна повышает интенсивность окраски и снижает неровноту крашения. Незначительное снижение устойчивости окраски модифицированного волокна к трению объясняется влиянием на качество окраски модифицирующего состава – наличия белка. Краситель, фиксированный на белке, удерживается только ионной связи, для данного красителя роль субстрата – нитрона теряет свое значение.

Как отмечалось ранее, гель-волокна характеризуются весьма развитой поверхностью, поэтому они способны интенсивно сорбировать из растворов разнообразные соединения органической и неорганической природы.

ПАН-волокно имеет ярко выраженный отрицательный поверхностный заряд, образуя ионную связь с диссоциированными кислотными группами, катионы красителя компенсируют их заряд.

Введение в структуру волокна модифицирующего агента имеющие –ОН, –NH₂ и –COOH группы может способствовать окрашиванию модифицированного волокна другими классами в частности анионными красителями. Была изучена возможность крашения модифицированного гель-волокна нитрон активными красителями.

Образцы исходного и модифицированного волокна проводился при следующих параметрах: концентрация красителя от 0,75 до 5,00 г/л; pH ванны в пределах 2-7.

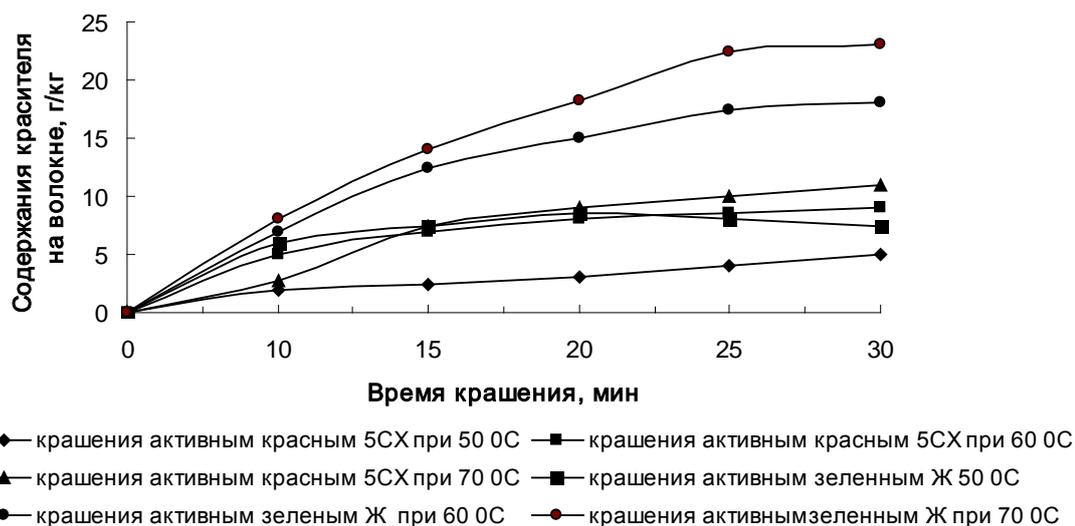


Рис. 3.7. Зависимость содержания красителя на волокне от ее концентрации в красильной ванне и температуры крашения

Из полученных результатов, приведенных на рис. 3.7 видно, что исходный образец плохо окрашивается активным красителем, модифицированные образцы содержат достаточное большое количество связанного красителя. Увеличение продолжительности крашения свыше 25 мин не приводит к существенным изменениям, температура крашения выбирается в соответствии с маркой красителя.

Модификация ПАН волокна белками дает возможность крашения его активными красителями.

3.3. Сорбционные свойства модифицированных ПАН волокон фибриллярными белками

Во время высаживания из раствора под влиянием развитого продольного градиента сдвига образуется структурная сетка гел- волокна, имеющая микрофибрилярное строение. Толщина микрофибрилл составляет несколько сот ангстремов, микрофибриллы образует более крупные фибриллярные образование, составляющие основную структуру и во время вытягивания проявляется в первую очередь в изменении его плотности.

Гель волокно имеющий высокую объемные свойства, проходя ванну содержащий водный раствор белка максимально сорбирует белок. Затем обработанный волокно проходит пластификационную вытяжку. В результате сорбированный модифицированный агент остается за капсулированный в структуре волокна.

Пластификационная вытяжка свежесформованного волокна представляет собой необратимую деформацию межмолекулярных связей структурных элементов геля с существенным изменением величины внутренней поверхности волокна. При этом происходит уплотнения структурных элементов в волокне. Введенное в волокна белок препятствует уплотнению структуры и волокно после пластификационной вытяжки и промывки представляет собой плотный гель, инклюдированный белком.

Модификация структуры волокна нитрон за счет модификации фибриллярными белками должно изменить сорбционные свойства волокна. Получены кинетические кривые сорбции паров воды (рис. 3.8) использованы для определения удельной поверхности волокна, суммарного объема пор и радиуса пор.

Изучено структурно-сорбционные свойства образцов модифицированных волокон.

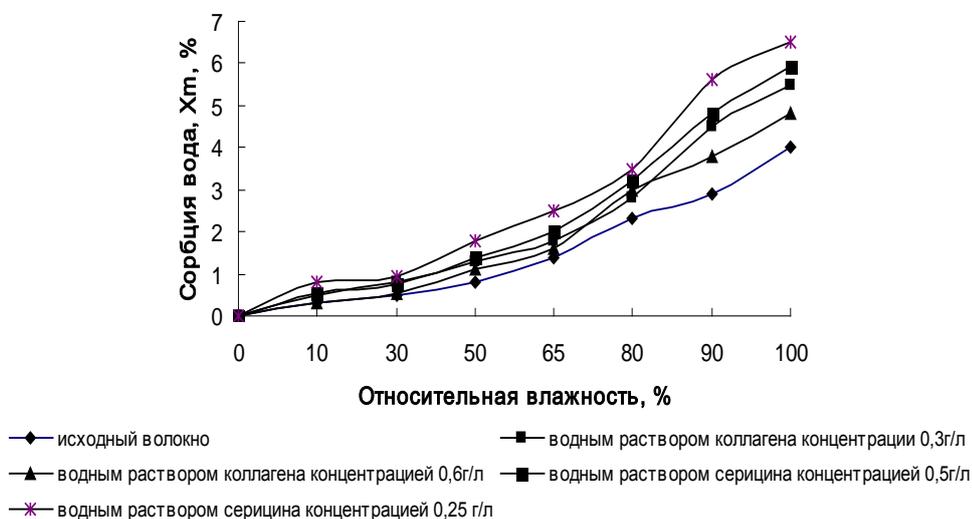


Рис.3.8 влияния относительной влажности на структурно-сорбционные свойства образцов модифицированных волокон

Изучение сорбционных способности показывает, что в целом наблюдается тенденция к повышению сорбционной способности образцов ПАН волокна, модифицированный белковыми веществами. При относительной влажности 65% влагопоглощения волокна увеличивается от 15 до 80 %. В области низкой влажности образцов их изотермы значительно отличаются. По мере приближения влажности воздуха к 100% различие сорбционных свойств волокон становится еще более существенным.

Сорбционные свойства модифицированного волокна водным раствором серицина выше, чем образцы обработанные раствором коллагена. Необходимо отметить влагопоглощения образцов обработанные раствором белка с более низкой концентрации относительно выше (табл.3.4).

Таблица 3.4

Влияния модификации ПАН волокна на структурно-объемные свойства

Образцы	Исходный	Модифицированный раствором:			
		коллаген 0,3 г/л	коллаген 0,6 г/л	серицина 2.5г/л	серицина 5 г/л
Емкость монослоя X_m , г/г	0.0039	0,0045	0.0035	0.0068	0.0043
Удельная поверхность, $S_{уд}$ м ² /г	13.70	31,64	19.22	43.90	21.76
Суммарный объем пор W_0 , см ³ /г	0.051	0.038	0.024	0.041	0, 035
Радиус капилляров, r_k , А°	74.39	57,65	34.31	68.03	39.29

Емкость монослоя модифицированных образцов увеличивается за счет введения гидрофильных молекул белка. Удельная поверхность и суммарный объем волокна после модификации изменяется по-разному. В случае применения раствора относительно высокой концентрации, эти показатели изменяются незначительно. По-видимому, в разбавленных растворах молекулы белка расположены достаточно далеко и не образуют крупные ассоциаты. В результате относительно мелкие фрагменты молекулы белка легко диффундируют в поры волокна, которая также подтверждается определением количества белка на волокне. В концентрированных растворах заряженные молекулы белка создают крупные агрегаты, поэтому их диффузия затруднена в поры волокна, но все же фрагменты молекул белка в растворе частично сорбируются волокном и покрывают его поверхность. В результате суммарный объем пор и радиус капилляров уменьшается.

ВЫВОДЫ

В результате проведенного литературного обзора выявлено, что изучением вопросами улучшения качества и эксплуатационных свойств изделий из полиакрилонитрильного волокна занимались многие ученые.

Применяя современные методы модификации полимеров, а также путем-синтеза привитых сополимеров показано возможность получения белоксодержащие полимеры. Предложен ряд способов использования волокнистых отходов натурального шелка, растворами коллагена для поверхностной обработки или введением в прядильный раствор. Однако для приготовления белок содержащего модифицирующего препарата необходимо дополнительные установки и усложнения осуществляемой технологии.

-изучено модификации гель волокна ПАН в процессе формования. Модифицирующий агент вводится в структуру волокна после осадительной ванне до пластификационной вытяжки;

-изучена влияния природы и концентрация модифицирующего агента на структурообразования ПАН волокна, в качестве модифицирующего агента использован водный раствор серицина и коллагена. Установлена, что в модифицированном волокне содержания белка больше в случае применения раствора с более низкой концентрации модифицирующего агента;

- изучена структурно-сорбционные показатели волокна установлено, что модификация волокна нитрон белковыми веществами, улучшает его сорбционные свойства, который приводит к увеличению влагопоглощаемости

-исследовано кинетика крашения модифицированных волокон и рассчитаны коэффициент диффузии процесса крашения. Показано, что вследствие модификации волокна нитрон белковыми веществами происходит расширение ассортимента красителей, используемых для крашения ПАН-волокон, и улучшается его окрашиваемость не только катионными и активными красителями.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каримов И.А. Наша главная задача-дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа.– Ташкент.: Узбекистан, 2010.-72 с.
2. Каримов И.А. Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана, Ташкент. Узбекистан,2009-48с.
3. Геллер Б.Э. Полиакрилонитрильные волокна. Перспективы развития производства. Обзор. // Хим. волокна. - 2002. - № 3. - С. 3-11.
4. Геллер А.А., Геллер Б.Э. Физико-химические и технологические аспекты инклюзионного модифицирования химических волокон // Хим. волокна. - 1990. - № 3. - С.8-17.
5. Никитина Т.Г. Выбор параметров модификации полиакрилонитрильных волокон // Химические волокна. 2003. №5.- С.46-48.
6. Krigbaum W.K., Tauta N.J. Metting Point Depression Study of Poliacrilonitrile. – “J. Polym. Sci.”, 1990, 43, стр. 467-470.
7. И. А. Тюрин Композиционные хемосорбционные волокнистые материалы, перспективы модификации и применения. Дизайн. Материалы. Технология = Design. Materials. Technology. - 2012. - № 5(25). – С 34-36
8. Ивлева М.М. О морфологии структуры полиакрилонитрильного волокон. // Хим. волокна. 1999. №2. С.41-43.
9. Л.А. Златоустов, В.Н.Смирнова, В.А.Медведев, А.Т. Серков. О микропористости полиакрилонитрильного волокна. // Хим. волокна.-2002.- №3.-с.39-42.48.
- 10.Калашник А.Т., Паничкина О.Н., Серков А.Т., Будницкий Г.А. О структурообразовании акриловых волокон. //Хим.волокна.- 2002.-№6.-с 18-23.
- 11.<http://www.xumuk.ru/encyklopedia/958html>.
- 12.Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: В 3 т. –М.,–Т.2.–2000.–436с.
13. Мельников Б.Н., Захарова Т.Д., Курилова М.Н. Физико-химические основы процессов отделочного производства. М.:Легкая и пищевая промышленность, 1982, с.280.

14. Меерсон С.И., Заграевская И.М., Барский Ю.П. Исследование температурной зависимости теплоемкости студней аморфных и кристаллизующихся полимеров. «Коллоидный журнал», 1994, 26, №1, с.141-143.
15. Holland V.F., Bulche E. Melt Viscosity of Polymers: Effect of Polydispersity. – “J. Polym. Sci.”, 1996, 43, 142, стр.527-532.
16. Будкуте И.А., Геллер Б.Э., Щербина Л.А. Экспериментальное изучение структуры полиакрилонитрильных гелевых волокон // Химические волокна. 2004. - №5. – С. 40-45.
17. Study on using sericin to improve the wearing characterizing of polyester fabrics. Pan Fu-kui, Pan Ting-song, Xie Li-ging и др. (Donahue University, Shanghai, China) // J. Qingdao Univ. Eng. Technol. Ed. -2005. 20, N1. С. 61-63.
18. <http://www.mgtu-sistema.ru/patents/1111215347/1.php>.
19. <http://www.med.by/dn/author.asp> Остапенко В.А., Петровский А.Н., Геллер Б.Э., Геллер А.А. Разработка композитного углеволоконистого энтеросорбента на основе активированного углеродного волокна
20. Chen Zhongmin, Kimura Mutsumi, Suzuki Masahiro, Kondo Yashiyuki. Synthesis and characterization of new acrylic polymer containing silk protein // Fiber. 2003. 59. N5. P. 168-172.
21. Закиров И. Закономерности структурообразования при формовании по мокрому способу химических волокон из смесей полимеров. Дис. д-ра техн. наук. –Т., 1983. -277 с.
22. Karmakar S.R., Mandal S., Das K., Weighting of silk by graft copolymerization technique // Indian Journal of Fibre and Textile Researcher 2002.–V.27.–№2.– P.171–178.
23. Ramodan. A M., Mosleh. S., Gawish.S. M. Weighting and improvement of silk properties. // J. Appl. Polym. Sci. 2004.–V. 93.– №4. – P. 1743–1747.
24. Das K., Saikia C.N. Property modification of Antheraea assama silk fibre through graft copolymerization technique // Indian Journal of Fibre and Textile Researcher 2002 –V.27. – №2 . – P.194–198

25. Peng Qi, Xu Qun, Sun Dengfeng, Shao Zhengzhong. Прививка метилметакрилата на волокно шелка дикого шелкопряда *Antheraea pernyi* с использованием сверхкритического CO₂. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. 10. – №2. – С. 1299–1305
26. Ojah Raju, Dolui S. K. Привитая сополимеризация метил метакрилата на *Bombyx mori*, инициируемая фотокатализатором на основе полупроводника. // *Bioresour. Technol.* 2006. 97. – №13. – С. 1529–1535
27. Патент JP 20022080498. Method for separating serisin and fibroin from wild silkworm cocoon such as *cricula trifenestrata* or the like and method for using separated serisin. // Опубликовано 2002.03.19.
28. Патент CA 2562415. Concentrated aqueous silk fibroin solution and use thereof. // Опубликовано 2005.02.10.
29. Ананьева Т.А. и др. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила и природных белков. / Ананьева Т.А., Афанасьева, Вольф Л.А. Калинина Т.Н. // *Хим. волокна.* - 1976. - № 1. - С. 26-27.
30. Valji Liapan S., Kulasegaran. Raga aunai Б., Joseph. K.T. bancappa M. Studies on the graft copolymerisation of methylmethacrylate and acrylonitrile onto casein, // *Biopolymers sci.* - 1976. - v.23. - part 1, - p. 57- 60.
31. Патент 45692 Япония, Кл.42Д24/Д01F6 Способ получения акриловых волокон содержащих белок. / Маниямо Дзэйд; Накаодзи. Кунио. - 4 с.
32. Набиева И.А., Садриддинов Б.Б., Эргашев К.Э. Исследование процесса модификации волокна нитрон отходами шелка и особенности его свойств // *Химические волокна.* 2003. № 6. - С. 31-35.
33. Набиева И.А., Хамраев А.Л., Эргашев К. Э., Зокиров И.З. Структурные характеристики волокна нитрон поверхностно-модифицированного отходами натурального шёлка // *Узб. Хим. журнал.* 1994. № 2. - С. 74-78. 32
34. Набиева И.А. Улучшение комплекса физико-химических свойств волокна нитрон. // *Тўқимачилик муаммолари.* - 2004. - №4. – С. 11-15.
35. Fundamentals of bioorganic chemistry Fundamentals of bioorganic chemistry
35. = Основы биоорганической химии: учебник / S. E. Zurabyan. - М. : GEOTAR-Media, 2012. - 304 с. : ил

36. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Я49 Аминокислоты, пептиды, белки: Пер. с нем.—М.: Мир, 1985.— 456 с , ил.
37. Волькенштейн М.В. Биофизика. — Москва: Наука, 1988.
38. Ленинджер А. Основы биохимии. В 3 томах. — М.: Мир, 1985.
39. Alberti S. Molecular mechanisms of spatial protein quality control // *Prion*. —2012. -В. 5.-Т. 6. -С. 437-42. -DOI:10.4161/prl.22470 - PMID 23051707.
40. Хаякова Т. Структура шелковой нити. -В кн.:Синке Инсацу.1990. - С.422.
41. Симура Кэидзе. Структура шелковой нити.- В кн.:Синке Инсацу.1980.- С.340.
42. Юнусов Л.Ю. Физико-химические свойства натурального шелка в процессе переработки коконов. - Ташкент: Фан, 1978. -С.147.
- 43.Lucas F. The amino acid sequence in a fraction of the fibroin of *Bombyx mori*./Lucas F, Schaw J., Smith S.//*Biochem. J.*,1957. v.66, № 3. P.468 - 479.
- 44.-Shimura K, et al. Studies of silk fibroin of *Bombyx mori*. I Fraction of fibroin prepared from the posterion silk gland. /Shimura K., Kikuchi A., Ontoma K. //J. *Biochem.. Japan*. - 1976. -V. 80. -№ 4. -P. 693-792.
45. Lim V.J., Steinberg S.U. A novel structure moaei gor silk fibroin. //FEBS/ Letters. - 1981 - № 131. – P. 203-207
- 46.Катагата Я. и др. Фракционирование и характеристика пептидов, аморфной области фиброина, выделенного из заднего отдела шелкоотделительной железы. //Нихеи сансигаку дзасси. - 1984. -Т.53. №3, - С.226.
47. Tashiro T. And Otsuki E. Molecular weight and fibroin's macromolecule shape of *Bombyx Mori*. //*Biochem. Biophys. Acta*.1970. - V. 214. - P. 265.
- 48.Sasaki T., доаа Н. Silk iiorom of *Bombyx mori* directly ex–tracted from the silk gland. X. Molecular Weight determina–tion in guanidim hydrochloride or urea solution. //*Biochem. Biopnys. Acta*. - 1973» - V. 310 -p.
49. Костюк С.Д.О структуре натурального шелка. // В сб. “Вопросы физико–химии и технологии натрального шелка” Ташкент.: Ротапринт ТашПИ, 1978. – С.23–38

50. Саидов Р.А. Исследование факторов, определяющих неровноту шелка-сырца: Автореф. дис. ... кан. тех. наук. – Ташкент.: ТИТЛП, 2001. – 23 с.
51. Г.Е. Кричевский, М.В. Корчагин, А.В. Сенахов. “Химическая технология текстильных материалов”, Москва Легпромбытиздат 1985 г.
52. Юнусов Л.Г., Ахмедова Х.Р., Сайдарипова М.А. Сб. "Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений". Ташкент, "Фан", 1967, 2 /21/, с. 63-67.
53. Галимова Л.М., Носков В.А. "Научный доклад. Высшей школы". Сер. "Биологические науки", 1968, с. 90-92.
54. Костюк С.Д. "Химия и химическая технология высокомолекулярных соединений", изд. ТашПИ. Ташкент, 1978, с. 95-107.
55. Алимов А.А. Сб. "Научно-исследовательские работы", Ташкент, Ташкентский текстильный институт, 1956, с. 26-30.
56. Рубинов Э.Б., Дсенко В.А., Ибрагимов С.С. "Учение о шелке и коконномотание" /ч.1/, М., изд. "Легкая индустрия", 1966, с. 366.
57. Л. Юнусов «Физико-химические свойства натурального шелка в процессе переработки коконов», Ташкент, "Фан", 1978 г. с. 13-31.
58. 05.14-19Ф.87. Серицин шёлка замедляет кристаллизацию фиброина шёлка. Silk sericin retards the crystallization of silk fibroin. Lee kiHoon. Makramol. Rapid Commun. 2004. 25. №20, с 1792-1796, 4 ил. Библ. 13, Англ.
59. 13.04-19Ф.225. Модификация белковых волокон путем образования борных комплексов. Шарабидзе М.Р., Гогиновы К.М. Всероссийская научная конференции (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования», к 95-летию со дня рождения Н. С. Простакова. Москва. 23-27 апр. 2012: Тезисы докладов. Ч. I. Секция "Органическая химия". М. 2012, с. 293. Рус.
60. 08.12-19Ф. 102. Исследование влияния хитозана на сорбционные свойства текстильных материалов из природных волокон. Ключкова И. И., Сафонов В. В., Волков В. А. Всероссийский семинар “Термодинамика поверхностных

явлений и адсорбции”, Плес, 10-14 июля, 2006: Труды семинара. Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново; Плес: Иван. гос. хим.-технол. ун-т. 2006, с.13—14. 2 ил. Рус.

61.01.22-19Ф98.П. Перевязочный материала, содержащий фиброин шелка и серицин, и способ его получения.

62. Монаков Ю.Б., Геллер Б.Э., Хамраев А.Л. Об оценке молекулярного веса фиброина. // Шелк. – Ташкент. 1976, – №4. – С.25–26.

63. Холмуминов А.А. Ориентационное структурообразование фиброина шелка с анизотропными свойствами в растворах. Автореферат дисс. док. техн. наук. – Ташкент – АНРУзб. ИФХП 2008. – С.43

64. С.84 Волькенштейн М.В. Молекулярная биофизика. - М.: Наука, 1975.- С.616

65. Йиргенсонс Б. Природные органические макромолекулы. - М.: Мир, 1965. - С.554.

66. Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов: В 3 т. – М., – Т.1. – 2000. – 436с.

67. А.С. №389184, МХЛ Д 0X5/02 Способ получения фиброинового волокна / М.М.Аширов, И.И.Башмаков, Т.К.Зайдель 2с

68. А.С. 11601328. кл. Д01 №4/02. 1978. Способ получения раствора для формования фиброиновых волокон. /А.Л.Хамраев, И.З.Закиров, Б.Э.Геллер.

69. Патент Япония, № 5195-68. Кл. 42 F3. Способ производства маточного раствора для получения волокна из регенерированного фиброина и обработка различных волокон. /Заявитель акц.общ. "Катакура Когё КК".

70.. Якубова Н.Я. и др. О вязкости разбавленных растворов фиброина. / Якубова Н.Я., Шамагдиев А., Закиров И.З., Геллер Б.Э. // Шелк. - 1970, - № 4, - с.31.

71. Мирошниченко И.Б., Френкель С.Я. Свойства разбавленных растворов фиброина, ПВО и их смесей. М., 1970. - 12 с. - Деп. ВИШОН АН 02.11.70, № 2173-70

72. Tuckwell DS Fibrillar collagen, key to molecular structure/. Bioessays. 2003 Feb;25(2):142-51.
73. <http://www.collagen.su>
74. Franzke CW, Bruckner P, Bruckner-Tuderman L. Collagenous transmembrane proteins: recent insights into biology and pathology. J Biol Chem. 2005 Feb 11;280(6):4005-8.
75. Di Lullo, Gloria A. (2002). « Protein, Type I Collagen». *J. Biol. Chem.* **277** (6): 4223–4231. DOI:10.1074/jbc.M110709200. PMID 11704682
76. Мурашев С.В. Влияние разрушения структуры коллагена на гидрофильные свойства продуктов этого процесса // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств», 2013. - №2. [Электронный ресурс]: <http://www.processes.ihbt.ifmo.ru>
77. Hoppe HJ, Reid KB. Collectins--soluble proteins containing collagenous regions . Protein Sci. 1994 Aug;3(8):1143-58
78. Патент 2314352 РФ. Способ обработки коллагенсодержащего сырья Текст. / А. О. Титов, О. П. Титов, И. И. Титова. Опубл. 10.01.2008: -Бюл. № 1
79. Каспарьянц С.А. и др., авт. свид. Способ получения высококонцентрированной дисперсии коллагена № 171502 от 1964, Патент 2272808 РФ, МПК C07K 1/36, A23L 1/0562. Способ получения коллагена Текст. / Баер Н. А. , Неклюдов А. Д. , Зиборов В. А. , Леонов А. Ю. № 2004106115/13; заявл. 03. 03. 2004; опубл. 10. 08. 2005
80. Белевцова, Д. В. Изучение возможности получения зелей коллагена пероксидно-щелочным способом Текст. / Д. В. Белевцова, А. И. Сапожникова // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». 2006. -Т. 49. - Вып. 12. - С. 70,
81. Fratzl, P. Collagen: Structure and Mechanics Text. / Peter Fratzl // Springer.- 2008.-Р. 506.
82. Сапожникова А. И. Кислые дисперсии коллагена. Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.collagen.su/archives/2515>

83. Сапожникова, А. И. Методы растворения коллагена и их влияние на структуру полученных продуктов Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.collagen.su/archives/2674> .
84. Контроль производства химических волокон./Под.ред. Пакшвера А.Б., Конкина А.А.-М.: Химия.-1967.- 608 с.
85. Методические указания по пользованию компьютерной системой подборки (подгонки) цветов «HYPER CHOSHOKU-SENKA TX» .
Эргашев К.Э., Абдукаримова М.З., Набиева И.А. Ташкент.-2003.-40с.
86. Дубинин. М.М., Жуковская Е.Г. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами II.// ЖФХ. 1956.-№8.-р.1840-1851
87. Грег С., Синг К.Адсорбция, удельная поверхность, пористость.-М.: Мир.-1970.-С.407. (пер.с англ. В.А. Эльтекова, под.ред. К.В.Чмутова)
88. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. – Л.: Химия, 1972-96 с.
89. Ахиазарова С.А., Кофаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии волокнистых материалов. М.: Высшая школа.-1985.- 432с.