

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО СКАНИРУЮЩИЙ АНАЛИЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ КОЛЛАГЕНА И ФИБРОИНА С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Каримов С.Х., доц., Рафиқов А.С., проф.

*Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
г. Ташкент, Узбекистан*

Реферат. Определены некоторые физико-химические свойства синтезированных привитых сополимеров коллагена сырой кожи и фиброина натурального шелка с полиакриловой кислотой. Установлена зависимость растворимости, плотности и термических свойств сополимеров от соотношения компонентов и условий синтеза.

Ключевые слова: коллаген, фиброин, акриловая кислота, привитой сополимер, ДСК-анализ.

Среди различных способов совместной полимеризации особое значение имеет привитая сополимеризация, как метод синтеза композиционных высокомолекулярных веществ и материалов [1–3]. Установление закономерностей получения, физико-химических и механических свойств привитых сополимеров природных полимеров с функционально-активными мономерами, с учетом специфических свойств полимерных композиций, является актуальной проблемой химии и технологии полимеров. Ранее проведены исследования закономерностей и механизма синтеза привитых сополимеров и по получению армированных пленок на основе коллагена и полиакриловой кислоты [4–6]. Настоящая работа посвящается определению зависимости растворимости, плотности и термических свойств сополимеров от соотношения компонентов и условий синтеза, процессов происходящих при нагревании сополимеров.

Сополимер коллагена с акриловыми мономерами представляет собой пластическую массу желтоватого цвета, набухает в воде и органических растворителях. При степени превращения до 20–25 % полученный продукт растворяется в воде и диметилформамиде, не растворяется в этаноле, диоксане, ацетоне, углеводородах. На плотность продукта влияет как состав сополимера, так и условия его получения (табл. 1). По данным таблицы с увеличением доли ПАК и концентрации ПК уменьшается плотность сополимера. Это связано с двумя факторами: появлением трехмерной структуры при больших содержаниях ПАК и увеличением частоты межмолекулярных связей; повышением доли полимера с меньшей плотностью.

Таблица 1 – Зависимость плотности привитых сополимеров коллагена от состава и условий получения

Состав сополимера		Концентрация ПК при синтезе, моль·л ⁻¹ · 10 ²	Температура синтеза, °С	Плотность, г·мл ⁻³
Коллаген	ПАК			
88	12	0,38	60 °С	1,138
74	26	1,12	60 °С	1,125
65	35	1,87	60 °С	1,117
57	43	1,12	60 °С	1,112
74	26	1,12	50 °С	1,128
74	26	1,12	70 °С	1,123

Уплотнение сополимера косвенно свидетельствует об образовании сетчатой структуры при достаточной степени превращения и достаточного содержания синтетического полимера.

Сняты дифференциально-термические кривые коллагена, сополимера коллагена с ПАК. Характер кривых термогравиметрии (ТГ), ДТА и дифференциальной термогравиметрии (ДТТ) определяется в основном коллагеновым составляющим. Потеря массы образца коллагена и его сополимера с АК начинается при температурах свыше 100 °С. Интенсивная

потеря массы коллагена начинается при температуре 280 °С, а его сополимера при температуре 230 °С. Небольшая потеря массы (до 8 %), происходящая с незначительным поглощением теплоты, в интервале 100–230 °С (с наибольшей скоростью при 172 °С для коллагена и при 137 °С для сополимера коллаген-ПАК) соответствует улетучиванию связанной воды. Интенсивная потеря при дальнейшем повышении температура связана с разложением белковых макромолекул коллагена и привитых цепей ПАК для сополимера. Потеря массы в интервале 284–425 °С (с наибольшей скоростью при 337 °С) сопровождается с небольшим эндотермическим эффектом, что свидетельствует о плавлении и разложении образца, улетучивании низкомолекулярных веществ. Причем 50%-ная потеря массы коллагена и его сополимера с ПАК наблюдается при 340–350 °С. Можно заметить два экзотермических максимума на кривых ДТА, при 500 и 660 °С для коллагена и при 505 и 820 °С для его сополимера с ПАК. Видимо в этой области температур происходят процессы сшивания и окисления остатка полимера. Причем для сополимера в области 550–800 °С кривая ТГ остается горизонтальной, т. е. не происходит потеря массы в этом интервале. Наличие цепей ПАК приводит к снижению начала температуры интенсивной потери массы, но сеточная структура сополимера способствует уменьшению потери массы при более высоких температурах. Кривые ДТА коллагена и его сополимера с ПАК не имеют определенных максимумов или минимумов от базовой линии, позволяющих определить температуры фазовых переходов.

При нагревании фиброина в интервале от 100 до 340 °С происходит равномерное уменьшение массы образца с незначительным эндотермическим эффектом (рис. 1). В этом интервале теряется около 30 % массы в результате разложения с выделением низкомолекулярных продуктов. В интервале от 340 до 500 °С потеря массы сопровождается экзотермическим эффектом. В этом интервале происходят процессы циклизации и сшивки в результате взаимодействия функциональных групп фиброина с выделением воды, аммиака и других низкомолекулярных продуктов.

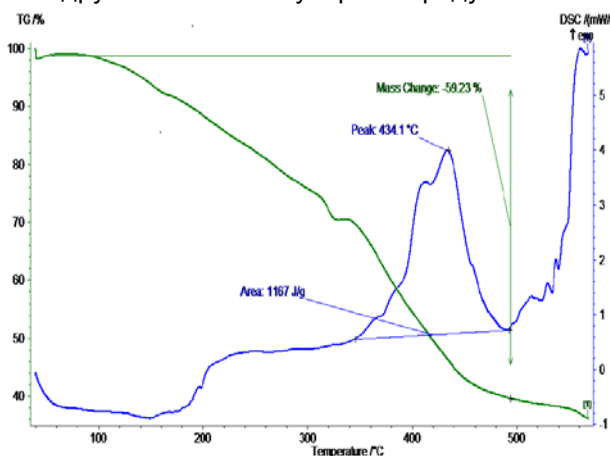


Рисунок 1 – ДСК анализ фиброина натурального шелка

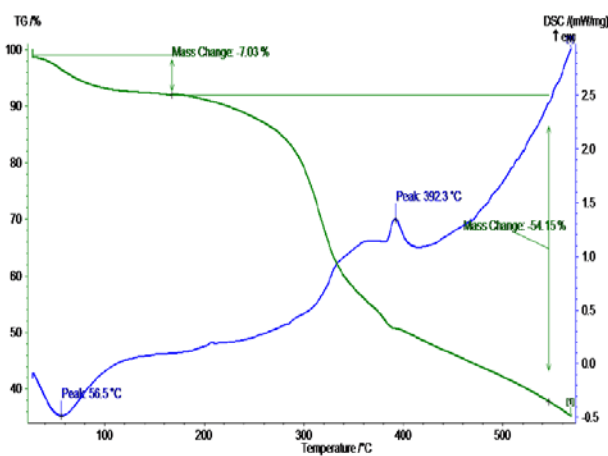


Рисунок 2 – ДСК анализ сополимера фиброина натурального шелка и ПАК

Тепловой эффект процесса $\Delta H=1167$ Дж/г. Общая потеря массы до температуры 500 °С составляет 60 %. На кривой ДСК не обнаружены максимумы или минимумы, соответствующие фазовым переходам. Видимо, при нагревании фиброин разлагается в аморфном состоянии и без плавления.

При сравнении данных ДСК-анализа сополимера фиброина с ПАК можно заметить некоторые различия и схожесть (рис. 2).

Сополимер фиброина и ПАК теряет массу с начала нагревания, к 160 °С масса образца уменьшается на 7 %. Начальная потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом при 56,5 °С. Видимо, это вызвано с улетучиванием растворителя, связанного с сополимером. Кривая ТГ сополимера изменяется более равномерно, чем такая же кривая фиброина. При 200 °С сополимер имеет около 10 % потери массы, тогда как, при этой температуре потеря массы фиброина составляет более 15 %.

При 250 °С потеря массы сополимера составляет 13 %, а потеря массы фиброина – 20 %. При температуре 300 °С масса сополимера и фиброина уменьшается примерно

одинаково – на 30 %. При дальнейшем увеличении температуры фиброин теряет массу более интенсивно, к 500 °С потеря массы фиброина составляет 60 %, а потеря массы сополимера – 50 %.

Экзотермический пик сополимера фиброина и ПАК намного менее интенсивный, чем такой же пик фиброина. Причем, для сополимера максимум этого пика наблюдается при более низкой температуре. На кривой ДСК сополимера обнаружено широкое отклонение от базовой линии в сторону эндотермического процесса при 260–279 °С. Видимо, в этом интервале температур происходит частичное плавление сополимера за счет ПАК.

Полученные результаты показывают, что в фиброине уменьшается количество функциональных групп после участия в привитой сополимеризации. Соответственно уменьшается общая потеря массы до 250 °С. Сополимер имеет сетчатую структуру, поэтому циклизация и сшивка макромолекул происходит менее интенсивно, соответственно с меньшим тепловым эффектом.

Физико-химические свойства привитых сополимеров коллагена и фиброина натурального шелка с ПАК зависят от состава, строения и условий получения. С увеличением степени прививки и, соответственно, частоты сеток сшитого строения повышается плотность и термоустойчивость сополимера. Плавление коллагена происходит при температуре 172 °С, сополимера коллагена с ПАК – при более высокой температуре. При нагревании фиброина фазовые переходы не наблюдаются, они разлагаются не расплавляясь. В сополимере фиброин–ПАК наблюдается незначительный эндотермический процесс, свидетельствующий о частичном плавлении образца. При более высоких температурах происходит интенсивная потеря массы сополимеров, сопровождающийся экзотермическим пиком кривой ДСК, в результате реакций сшивания и циклизации с выделением низкомолекулярных продуктов. Полученные результаты подтверждают сетчатую структуру привитых сополимеров природных волокон с функционально-активными мономерами, будут использованы в прогнозировании свойств текстильных материалов на их основе.

Список использованных источников

1. Kolya, H., Tripathy, T. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. 127, № 4. P. 2786–2795.
2. Okieimen, F. E. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. 89, № 4. P. 913–923.
3. Hong Kyung Hwa, Liu Ning, Sun Gang. // Eur. Polym. J. 2009. 45, № 8. P. 2449.
4. Каримов, С. Х. // Пластические массы. / С. Х. Каримов, Н. Д. Набиев, А. С. Рафиков, М. А. Аскарлов. – 2013. – № 8. – С. 50–52.
5. Каримов, С. Х. // Узбекский химический журнал. / С. Х. Каримов, А. С. Рафиков. – 2015. – № 2. – С. 23–26.
6. Rafikov, A. S., Nabiev, N. D., Karimov, S. Kh., Ibodullayev, B. Sh., Mirzaev, N. B. // Getting Graft Cellulose Copolymers and Acrylic Monomers. International Journal of Recent Technology and Engineering (IJRTE), Volume-8 Issue-4, November 2019.

УДК 677.016.47

ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕПЕНИ ФИКСАЦИИ КРАСИТЕЛЯ В ВОЛОКНЕ БИООБРАБОТАННЫХ ХЛОПЧАТУМАЖНЫХ ТКАНЕЙ

*Ленько К.А., асп., Ясинская Н.В., д.т.н., доц., Скобова Н.В., к.т.н., доц.,
Лисовский Д.Л., асп.*

*Витебский государственный технологический университет,
г. Витебск, Республика Беларусь*

Реферат. В статье рассмотрено влияние ферментной обработки в процессе подготовки хлопчатобумажной ткани на степень фиксации красителя в волокне. Установлено, что при температуре 90 °С предварительно биоотваренная хлопчатобумажная ткань демонстрирует наилучшую сорбцию и наиболее высокую степень фиксации красителя.

Ключевые слова: крашение, фермент, биотехнология, оптическая плотность, сорбция.

Развитие биотехнологических процессов в текстильной промышленности, основанное на