

1

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ БССР

Витебский технологический институт легкой промышленности

"УТВЕРЖДАЮ"

1 Ректор Витебского технологического
института легкой промышленности
к.т.н. профессор С.Е. САВИЦКИЙ



" 19 ноября 1974 г.

№ гос.регистрации 730I9899

инв. № **Б368133**

ПУТИ ПРИМЕНЕНИЯ

КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КРОЛИЧЬЕГО СЫРЬЯ.

Выполнено по договору с Витебской меховой фабрикой им.
Евстигнеева.

Тема № хд -73-6I

Проректор по научной
работе, к.т.н., доцент

Б.Р.Фомченко

Начальник Н И С

И.Е.Правдивый

Декан факультета

А.Н.Филипенко

Зав.кафедрой технологии и
конструирования изделий
из кожи

В.Е.Горбачик

Руководитель темы

В.К.Смелков

Библиотека ВГТУ



г.Витебск -1974 г.

ИСПОЛНИТЕЛИ:

- | | |
|-------------------|------------------------------|
| 1. ЗАГАЙГОРА К.А. | - старший научный сотрудник. |
| 2. СМЕЛКОВА С.В. | - младший научный сотрудник. |
| 3. БУРКИН А.Н. | - младший научный сотрудник. |
| 4. ХОДУНЬКИН П.П. | - младший научный сотрудник. |
| 5. КИРИЧ Г.В. | - лаборант. |
| 6. ЯКУТОВИЧ В.Л. | - лаборант. |
| 7. ТЕРЕНТЬЕВ Ю.А. | - лаборант. |
| 8. КАРУННАЯ В.М. | - лаборант. |

О Г Л А В Л Е Н И Е

	стр.
1. В В Е Д Е Н И Е.....	3 ^о - 5
2. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6 - 17
3. ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСТВОРЕНИЯ КОЛ- ЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ КРОЛИЧЬЕГО СЫРЬЯ...	18 - 30
4. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ КРОЛИЧЬЕГО СЫРЬЯ.....	31 - 51
5. ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЕЯЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ КРОЛИЧЬЕГО СЫРЬЯ.....	52 - 68
6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМОВ СКЛЕИВАНИЯ СИСТЕМ РАЗЛИЧНЫХ ОБУВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРОДУКТАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ КРОЛИЧЬЕГО СЫРЬЯ.....	69 - 93
7. В Ы В О Д Ы.....	94 - 95
8. П Р И Л О Ж Е Н И Е.....	98 - 102
9. Л И Т Е Р А Т У Р А	96 - 97

Р Е Ф Е Р А Т

Объем отчета 95 стр. основного машинописного текста и 6 стр. приложений. Он содержит 20 таблиц, 17 рисунков, 4 фотографий. Обзор литературы, методика растворения, свойства продуктов, применение, выводы, приложения, литература.

В данной работе исследуется возможность использования коллагенсодержащих отходов шкурок кролика для получения некоторых промышленных продуктов. Разработана методика получения в производственных условиях щелочной коллагеновой пасты из отходов шкурок кролика, исследованы свойства полученного коллагенового продукта. Определена возможность применения указанного продукта в качестве клея для второстепенного склеивания деталей обуви; в качестве загустителя латексных клеев, а также в качестве добавки к ним, что значительно удешевляет латексные клеи и повышает гигиеничность клеевой пленки. Разработана полупроизводственная методика получения порошкового коллагенового продукта, который возможно применять в качестве основной части шлихты для текстильной промышленности вместо технической желатины или для частичной замены желатины.

В В Е Д Е Н И Е

Как известно из литературных данных, сырьё в кожевенно-обувном и меховом производстве составляет 70-90% стоимости готовой продукции, а примерно 50% кожевенного и мехового сырья и готовой кожи переходит в отходы в виде мездры, обрезки, стружки, лоскута, отходов, получаемых при раскрое деталей обуви и т.д. Отсюда весьма экономически важным является наиболее полное использование коллагенсодержащего сырья в промышленности.

Изыскание рациональных методов получения различных материалов и изделий на базе коллагена ведется исследователями в нескольких направлениях:

1. Механическое размельчение натуральных коллагеновых волокон и смешение их с рядом высокомолекулярных веществ или реагентов.
2. Получение продуктов диспергирования коллагена и смешения их с механически разволокненной дермой.
3. Получение продуктов растворения коллагена и применение их как пленкообразователей.
4. Получение продуктов растворения коллагена с последующей реконструкцией волокон из раствора или с получением коллагеновых порошков.

Первое и второе направления уже в данное время широко используются в технике при получении некоторых видов картонов и кожеподобных материалов, но здесь открыта возможность использования (в основном) отходов готовой кожи (стружка и лоскут). Сырьевые отходы от неотработанных шкур животных могут использоваться по третьему и четвертому направлениям.

Коллаген имеет сложную структуру, в которой имеются связи различного характера и разной степени прочности. Для растворения на коллаген необходимо воздействие различных реагентов: солей, щелочей и кислот. В СССР во МТИШе разработано несколько методов растворения коллагена, но основой их лежит щелочно-солевая обработка, сущность которой сводится к разрыву межмолекулярных поперечных связей и резкому снижению температуры сваривания коллагена. После щелочно-солевой обработки из коллагена можно получить кислотные продукты растворения щелочные дисперсии с большим содержанием пасты.

Разработка методов полного растворения зрелого коллагена открывает широкие перспективы в получении волокнистых материалов, холстов, пластин, войлоков для **формирования** из них кожеподобного материала или отдельных деталей обуви.

Продукты переработки коллагена можно применять для отделки кожи при покрывном крашении в качестве пленкообразующего вещества вместо казеина, для наполнения кож хромового дубления с одновременной заменой нейтрализующих агентов с целью выравнивания толщины кож и улучшения водостойкости, для получения коллагеновых порошков и введения их в крупные поры кож с целью улучшения водостойкости и увеличения сопротивления истираемости. Известен метод получения белковых оболочек (кутизин). Разработан метод получения полубиологических сосудов-протезов, непроницаемых для жидкости и крови, искусственного пищевода и т.д.

Однако, проблемой использования коллагенсодержащих отходов занимаются крайне недостаточно. На большинстве кожевенно-меховых предприятий Союза до сих пор вывозятся на свалку сотни тонн коллагенсодержащих отходов, которые могли бы применяться для получения различных полезных продуктов.

В данной работе представлены исследования по изысканию возможностей применения коллагенсодержащих отходов кроличьего сырья для получения различных продуктов переработки в условиях Витебского кожевенно-мехового предприятия. Работа имеет экономический интерес, так как с вводом в строй нового кроличьего производства, увеличивается мощность предприятия и, соответственно, количество коллагенсодержащих отходов, не находящихся в настоящее время никакого применения.

І. Некоторые методы получения продуктов переработки из коллагенсодержащих отходов кожевенно - меховой промышленности.

Коллаген относят к нерастворенным белкам. До недавнего времени не удавалось перевести его в такой раствор, из которого можно выделить коллаген с воспроизведением прежней структуры и только в 1962 году был разработан метод растворения зрелого коллагена с сохранением его нативной структуры [1].

Достигнуто полное растворение коллагена при низких температурах ($+ 20^{\circ}\text{C}$ и ниже) путем щелочно-солевой обработки его концентрированными растворами едкой щелочи (например, 10%-ым NaOH) и соди (например 1 М сернокислым натрием), нейтрализации и последующего растворения в растворе кислоты (например 0,1 - 10,0 М уксусной). При этом даже при очень малых концентрациях получают высоковязкие продукты растворения, из которых можно получить пленку, губки и регенерировать волокна [2].

Затем была разработана методика растворения коллагена для получения пленки для покрытий на коже. Эта методика применялась в следующем виде: [3]

1. Промывка на проточной воде. Длительность 18-20 час. при $18-20^{\circ}\text{C}$.
2. Измельчение на кусочки 10 x 10 см².
3. Щелочно-солевая обработка в ванне следующего состава:
8-12% едкая щелочь в насыщенном растворе сернокислого натрия, ж.к. = 6. Продолжительность 48-72 часа.
4. Промывка в растворе 1 М сернокислого натрия, ж.к. = 6.
Продолжительность 3-4 часа.
5. Нейтрализация в 3% растворе борной или 0,1 н. соляной кислоты, ж.к. = 10. Продолжительность 7-8 часов.
6. Промывка проточной водой до отсутствия ионов SO_4^{--} при действии BaCl_2 , ж.к. = 8-10. Продолжительность 10-12 часов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Е.В.Минкин, И.С.Шестакова. Авторское свидетельство №162280, заявление 26.07.62 г., опубликовано в 1964 г.
2. Е.В.Минкин, И.С.Шестакова. Научный труды МТИЛП, 1962, вып. 25, 1963 г. вып. 27.
3. С.Пиняк. Кандидатская диссертация, МТИЛП, 1967 г.
4. В.К.Смелков. Кандидатская диссертация, МТИЛП, 1968 г.
5. В.К.Смелков, И.С.Шестакова, Н.К.Барамбойм, "Применение продуктов переработки коллагенсодержащих отходов кожевенного производства для наполнения хромовых кож". Сообщение I. "Известия ВУЗов, "Технология легкой промышленности", №5, 1968 г., сообщение №2-№1, 1969 г.
6. Г.И.Стешов. Кандидатская диссертация, МТИЛП, 1966 г.
7. В.К.Смелков, И.С.Шестакова, "Способ получения щелочной дисперсии коллагена". Авторское свидетельство №220420, 14.02.67 г., опубликовано 1968 г.
8. В.К.Смелков, И.С.Шестакова и другие "Способ выработки кож", авторское свидетельство №233155, 20.06.67 г. опубл. 1968 г.
9. С.А.Каспарьянц. Кандидатская диссертация, МТИЛП, 1964 г.
10. Е.В.Минкин. Кандидатская диссертация МТИЛП, 1964 г.
11. С.А.Каспарьянц, И.С.Шестакова, В.И.Александрова. "Получение волокон из продуктов растворения дерма овчины и их некоторые физико-механические свойства". Научные труды МТИЛП, вып. 31, Москва, 1965 г.
12. *W. Reip, das Leder:* №10, 1964 г.
13. В.А.Кутын "Известия высших учебных заведений", :Технология легкой промышленности", №1, 5, 8, 1961 г.
14. В.А.Кутын, А.Н.Михайлов "Кожевенно-обувная промышленность", 9, 19, 1961 г.
15. В.И.Лепич, В.А.Гуров, В.И.Голдман "Производство кутизина в Чехославакии", ВТИ мясной промышленности, вып. 43, 1959 г.
16. А.Н.Михайлов, В.А.Кутын, А.Ф.Кобылкина. Авторское свидетельство №154392, 24.07.1962 г.
17. И.П.Страхов и др. "Химия и технология кожи и меха" Изд-во Легкая индустрия, М., 1970 г.
18. С.Г.Понемарев и др. "Легкая промышленность", №3, 29, 1962 г.
19. В.Г.Бабкина, "Научно-исследовательские труды ЦНИИКИП", сб. 29, 202, Гизлегпром, 1958 г.
20. В.Г.Бабкина "Научно-исследовательские труды ЦНИИКИП", сб. 37, 42, 1968 г.

21. K. Rosenbuch, *das Leder*, N 10, 237, 1965.
22. Hahn F. Heidemann E., *Das Leder* N 8, 184, 1967.
23. Blažci A, Galatik A, *'Ka ža t'stvi'* N 12, 359, 1966.
24. С.А.Каспарьянц, И.С.Шестакова, Н.Г.Позднякова. Влияние методов обезволаживания на свойства продуктов растворения дермы овчины". Научные труды МТИШ, вып.30, М., 1964г
25. В.С.Новиков, Н.А.Тимохин. "Переработка кожевенного сырья по новой технологии", Изд-во Л.И., М., 1970 г.
26. О.О.Боблюн и др. "Производство клея и желатина на кожевенных заводах". Изд-во Л.И., М. 1972 г.
27. Л.П.Истрапов. Кандидатская диссертация, МТИШ, 1965 г.
28. А.В.Желтова, Н.К.Барамбойм, Научные труды МТИШ, вып.30, 1964 г., вып.3, 1966 г.
29. А.М.Хилькин, А.Ф.Дронов и другие "Экспериментальная хирургия и анестезиология", Л., 1965 г.
30. В.К.Смелков "Применение сухого вибронеполнителя кож коллагеновыми порошками". Труды ВТИШ, т.1, Витебск 1970 г.
31. В.К.Смелков, Н.К.Барамбойм, И.С.Шестакова. Способ наполнения кож". Авторское свидетельство №3445204, 18.04.1972 г.
32. Г.Райх "Коллаген", Изд-во Л.И., М. 1969 г.
33. W. Johannes Bruhn Kurt *"Leder Schule Lederware"* N 10, 406-408, 1970.
34. Отчет по хоздоговорной теме "Пути использования коллагеносодержащих отходов кроличьего сырья", этап I.
35. С.А.Павлов, С.П.Рафиков. "Соотношение между вязкостью растворов и молекулярным весом полимеров". Высокомолекулярные соединения, 4, 1959 г.
36. Е.В.Минкин. Кандидатская диссертация МТИШ, 1964 г.
37. А.С.Шварц - Химическая технология обуви. Л.И. 1972 г.
38. И.Я.Бень - Быстросхватывающие клеи в обувной промышленности Изд-во Л.И., 1967 г.
39. Д.А.Кардашов. Синтетические клеи, Изд-во "Химия", 1968 г.
40. Технология производства обуви, часть УП, ЦНИИТЭИлегпром, М., 1968 г.

