

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи
УДК 668.44.675

ХУДАНОВ УЛУГБЕК ОЙБУТАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОЛЛАГЕН-
ПОЛИМЕРНЫХ ИМПРЕГНАНТОВ ДЛЯ ОТДЕЛКИ КОЖ**

05.17.06 – Технология и переработка пластических масс и стеклопластиков

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Ташкент-2010

Работа выполнена в научно-исследовательской лаборатории «Природные и синтетические соединения» Ташкентского химико-технологического института

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кадилов Тулкин Жумаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Максумова Ойтура Сиддиқовна

кандидат технических наук
Абдуразақов Мухитдин

Ведущая организация: Национальный университет Узбекистана

Защита состоится «_____» _____ 2010 г. в _____ часов на заседании Специализированного совета Д.067.24.02 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, ул. А.Навои, 32.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ташкентского химико-технологического института по адресу: 700011, г. Ташкент, ул. А.Навои 32. тел.: (998-71) 244-79-18, 144-79-24. Факс: (998-71) 244-79-17. e-mail: tcti@tcti.uz

Автореферат разослан «___» _____ 2010 г.

**Ученый секретарь объединенного
специализированного совета,
доктор технических наук**

А.С.Ибадуллаев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов в своем докладе 29 января 2010 г. на заседании Кабинета Министров Республики Узбекистана «Наша главная задача-дальнейшее развитие страны и повышение благосостояния народа» особое внимание обратил на дальнейшее развитие производства, прежде всего в легкой, текстильной и пищевой промышленности по более углубленной переработке хлопка-волокна, другой сельскохозяйственной продукции и сырьевых ресурсов, промышленности строительных материалов, организацию выпуска готовой качественной продукции, пользующейся устойчивым спросом.

Президент Республики Узбекистан И.А.Каримов в своей произведение «Мировой финансово-экономический кризис, пути и меры по его преодолению в условиях Узбекистана» указывает дальнейшее интенсивное проведение реконструкции, модернизации, техническое перевооружение промышленных предприятий. Широкое внедрение инновационных технологий, прежде всего, относится к отраслям экономики экспортоориентированных и локализуемых производств.

Следует указать, что в условиях экономического кризиса особое место занимает вопрос рационального использования вторичных ресурсов, в том числе поиск новых технологий переработки коллагенсодержащих отходов кожевенной промышленности и создание на их основе новых коллаген-полимерных импрегнантов для отделки кож, что является весьма актуальной научно-технологической проблемой.

Степень изученности проблемы. Исследования, проведенные за последние годы рядом зарубежных ученых показывают возможность получения коллагена, его производных и их модификация для отделки кож. Однако область создания и применения новых коллаген-полимерных систем в составах грунтов, для отделки кож достаточно глубоко не изучена.

Связь диссертационной работы с тематическими планами НИР. Данная работа выполнялась в соответствии с тематическим планом Государственных научно-технических программ МВиССО РУз ОТ-ФЗ-147-2 по теме: «Синтез и исследование основных закономерностей создания гетероциклических полимеров, коллагена, его модификации и композиции на их основе» на 2007-2011 г.

Приоритетное направление диссертационной работы обуславливается и тем, что она выполнена в соответствии с Программой научно-исследовательских, нормативно-методических, природоохранных и организационных мероприятий, финансируемых за счет средств Республиканского фонда охраны природы на 2008-2009 годы, утвержденной Кабинетом Министров Республики Узбекистан за № 03/21-4 от 06.02.08 г. на тему: «Разработка рационального использования и эффективной экологически безопасной технологии переработки кожевенных отходов с улучшенными свойствами».

Целью исследований диссертационной работы является получение новых коллаген-полимерных систем на основе природного высокомолекулярного соединения путем его модификации с виниловыми мономерами акрилового ряда и разработка технологии получения, применения коллаген-полимерных импрегнантов

для отделки кож с определением их экономических и экологических эффективностей.

Задачи исследования:

- определение оптимальных параметров выделения, гидротермической экстракции и условий образования производных коллагена;
- модифицирование коллагена и исследование основных физико-химических свойств полученных образцов;
- идентифицировать структуры коллагена кожи и продуктов его модификации спектроскопическими методами;
- исследование термодформационных характеристик модифицированного коллагена;
- разработка технологических процессов получения коллаген-полимерных систем и способов применения импрегнирования в процессе отделки кож;
- определение экономической и экологической эффективности от применения коллаген-полимерных импрегнантов.

Объект и предмет исследования. Объектом исследования являются коллаген и его производные, полученные из отходов натуральной кожи, неорганические и органические кислоты, виниловые мономеры, пенетраторы, растворители.

Предметом исследования диссертационной работы является выделение производных коллагена, его модификация, разработка технологии получения коллаген-полимерных систем, технология использования коллаген-полимеров для импрегнирования натуральных кож.

Методы исследования. Стандартные физико-химические методы: вискозиметрический, весовой анализ, ИК-спектроскопия, микроскопия, DSC, TG (термический) анализ и математико-статистическая обработка данных.

Основные положения, вносимые на защиту:

- результаты исследования влияния различных (минеральных и органических) кислот на кинетику процесса набухания коллагенсодержащего сырья, скорость превращения коллагена в клей, физические и химические свойства производного коллагена;
- данные исследования кинетических параметров, при получении продуктов растворения коллагена; модификация коллагена и исследование его основных свойств;
- результаты влияния воды на чистый и модифицированный коллаген; импрегнирующий состав на основе продукта растворения коллагена, акриловой кислоты, нитрила акриловой кислоты в качестве основного пленкообразователя и пенетратора и результаты применения коллаген-полимерный, пропитывающий импрегнант для отделки кожи; результаты исследований физико-механически показателей опытных образцов готовых кож, обработанные с пропитывающим, импрегнирующим составом на основе производного коллагена.

Личный вклад автора. Данная работа является самостоятельным исследованием в области синтеза высокомолекулярных белок-полимерных систем на основе коллагена. Автору принадлежит ведущая роль в непосредственном выполнении экспериментальных исследований анализе, обобщении и обсуждении их результатов:

- исследования кинетических параметров в получении производных коллагена;

-получение новых коллаген-полимерных систем и исследование физико-химические свойства; разработка технологические процессы получения и применения коллаген-полимерных импрегнантов для отделки кож.

Научная новизна работы заключается в следующем

- исследованиями выявлено, что при получении коллагена и его производных, набухание образцов коллагенсодержащего сырья в растворах насыщенных кислот не достигает максимального значения в интервале выбранных концентраций, что обусловлено влиянием недиссоциированных молекул кислоты, нарушающих микроструктуру дермы;

- установлено, что скорость экстракции клея не определяется степенью набухания сырья;

- кислотный способ получения клея имеет значительные преимущества перед щелочным – известкованием – вследствие небольшой продолжительности и простоты осуществления при производстве, особенно в операциях подготовки сырья к экстракции;

- определено, что электролиты, использующиеся для обработки дермы, оказывают существенное влияние на скорость превращения коллагена в клей и реологические свойства продуктов выплавления;

-доказано, что взаимодействие виниловых мономеров с коллагеном кожи осуществляется путем образования связей ионного типа между полипептидными, ионизированными гидроксильными, аминогруппами коллагена и активными группами карбоксильных виниловых мономеров, а также их двойными связями. Наряду с этим, образуются водородные связи между виниловым полимером и коллагеном кожи;

-разработаны технологические процессы получения и применения продуктов коллагена в качестве основного связующего и пленкообразователя, в качестве пропитывающего агента в сочетании с дисперсиями других полимерных пленкообразователей;

- белок-полимерный пропитывающий импрегнант на коже, полученный из продуктов растворения коллагена, характеризуется образованием сплошной пленки с достаточно высокими механическими свойствами и эластичностью.

Научная и практическая значимость результатов и исследования.

На основе полученных новых модифицированных коллаген-полимерных систем определены оптимальные технологические параметры проведения отделочного процесса импрегнирования кож, в том числе:

- на ООО «Чарм-аттор» произведена апробация выпуска производного коллагена из отходов натуральных кож;

- в производственных условиях частного предприятия «Шохайдаров Х.Ш.» произведены опытные работы по применению методики и состава пропитывающего импрегнанта для кожи. С использованием импрегнанта в процессе отделки кож для низа обуви в производственных условиях выпущены опытные партии кожи в количестве 80 шт. общей площадью 20 тыс. дм². Фактический экономический эффект, заключающийся замене традиционных компонентов, составил 124027,2 сум. Ожидаемый ориентировочный годовой экономический эффект от применения вновь разработанного состава импрегнанта в процессе отделки кож для верха обуви

из шкур крупного рогатого скота может составить 1488326,4 сум (по ценам октября 2009 г.).

Реализация результатов. Составлен протокол испытания лаборатории сертификационного центра «CentexUZ» на полученное производное коллагена, согласно ГОСТа 3252-80.

По результатам проведенных комплексных работ составлен опытно-промышленный технологический регламент для производного коллагена на ООО «Чарм-аттор».

Апробация работы. Основные результаты работы были доложены и обсуждены на: Республиканской научно-технической конференции «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент, 2007г.); Республиканской научно-технологической конференции «Технологии переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент, 2008г.); Международной конференции по химической технологии, посвященной 100-летию Н.М.Жаворонкова. (Москва, 2007 г.); Международной научно-практической конференции «Перспективы развития инновационных и интеграционных процессов хлопкоочистительной, текстильной, легкой и полиграфической промышленности» (Ташкент, 2007г.); Международной междисциплинарной научной конференции Третьих Курдюмовских чтений: «Синергетика в естественных науках». (Тверь, 2007 г.); Третьей Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием. «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007 г.); Межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (Иваново, 2007 г.) Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых исследователей «Теоретические знания – в практические дела» (Омск 2008 г.); Республика илмий-амалий «Чарм буюмлари дизайни ва технологиясини ривожлантириш ва такомиллаштириш». конференцияси. (Тошкент, 2008г.); Республиканской конференции «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений» (Бухара, 2010 г.) Республиканская научно-практическая конференция молодых ученых и студентов (Ташкент, 2010г.)

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликованы 17 печатных работ, в том числе патент на изобретение РУз, 5 журнальные статьи и 11 тезисов докладов.

Объём и структура работы. Диссертация изложена на 119 страницах компьютерного текста, содержит 14 таблиц и 17 рисунков. Она состоит из введения, обзора литературных источников, результатов исследований и их обсуждения, выводов, списка цитированных литератур 139 библиографических названий и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследований. Показана научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приводятся обзор литературных материалов, посвященных современным методам получения, выделения, образования и свойств производных коллагена, способы модификации коллагена и их свойств, а также теоретическим аспектам и принципиальным возможностям применения природных и синтетических олиго(поли)меров.

Вторая глава посвящена экспериментальной части, которая состоит из выбора и обоснования объекта исследования, технологии получения и физико-химических исследований свойств коллагена, продуктов его модификации и методов физико-химических исследований.

В третьей главе представлены результаты исследований и их обсуждение.

Подготовка, выделение, гидротермическая экстракция и условие образования коллагена и его производных

Известные способы полного растворения коллагена с применением щелочно-солевой, ПАВ и нейтральных солей с предварительной обработкой, а также кислотного растворения являются экономически выгодными.

Кислотный способ производства клея позволяет исключить ионную нейтрализацию сырья химическими реагентами и в отличие от способа известкования позволяет проводить экстракцию клея в присутствии ионов кислоты, катализирующих процесс выплавления. Надо полагать, что получаемый таким способом клей будет обладать достаточно высокой изоэлектрической точкой.

Получены различные продукты, на основе растворенного коллагена (желатин, клей) из отходов кожевенного производства.

Укажем, что во время поведения экстракции клея обычно имеет место нейтрализация, одновременно и удаление из коллагенсодержащего сырья различных ионов.

Для получения клея в опытах использованы шкуры крупного рогатого скота. Объектами в наших экспериментах служили полукожник, т.е. однородные по микроструктуре шкуры весом 15-17 кг.

Перед обработкой из исследуемых образцов сначала удаляли шерсть и жир, измельчали с размерами кусочков 30×30 мм. Далее образцы обрабатывались водными растворами малых и средних концентраций как минеральных, так и органических кислот: серной, соляной, ортофосфорной, азотной, акриловой, уксусной, щавелевой, лимонной и для сравнения в щелочи (NaOH). Жидкостный коэффициент (ЖК) -2,0. температура комнатная (18-20 °C).

Результаты исследования показали, что относительный максимум набухания достигается при воздействии 0,25-0,5%-ных (0,07-0,1 н.) растворов акриловой, серной и соляной кислот. В щавелевой и лимонной кислоте при концентрации раствора 1,5 % наблюдается относительный минимум набухания образцов коллагенсодержащего сырья. Это объясняется слабостью этих кислот.

Установлено, что набухание коллагенсодержащего сырья возрастает с увеличением концентрации растворов. Определено, что относительный максимум наблюдается только в растворах акриловой, серной и соляной кислот.

Набухание образцов коллагенсодержащего сырья в растворах уксусной кислоты в интервале выбранных концентраций не достигает максимального значения, очевидно, это обусловлено влиянием недиссоциированных молекул кислоты, нарушающих микроструктуру дермы. Максимальная степень набухания в кислотах свидетельствует о том, что в щелочной среде даже при малых концентрациях происходит медленное растворение элементов микроструктуры.

Максимум степени набухания образцов коллагенсодержащего сырья в кислой среде также указывает на наличие необратимых изменений.

Сравнением кинетических закономерностей набухания показано, что скорость набухания образцов растворе акриловой и уксусной кислоты примерно в два раза больше, чем в растворе серной кислоты.

Из полученных результатов установлено, что при расходе малых количеств электролитов, т.е. до 2,0 %, с увеличением продолжительности щелочно-кислотного процесса прямо пропорционально возрастает набухание сорбция электролитов в коллагенсодержащем сырье. По-видимому, это связано с оптимальной ионизацией макромолекул аминокислот коллагена в щелочно-кислой среде.

Для достижения 6-12 %-ной концентрации экстракта (при получении первой фракции) необходима продолжительность водной экстракции около 10 ч.

Было замечено, что с увеличением длительности воздействия высоких температур вследствие термоллиза снижается вязкость клеевых концентратов, а также другие физические показатели клея, частности, концентрация.

Результаты исследований показали, что вязкость клея, полученного из сырья, обработанного акриловой кислотой, -61,29 %, т.е. значительно выше, чем у образца, приготовленного из сырья, экстрагированного серной кислотой, хотя серная кислота имеет наибольшее влияние на выплавляемость.

Клей, полученный кислотным способом из коллагена шкуры, бесцветен, без запаха и привкуса, хорошо набухает в воде. По микробиологическим показателям он удовлетворяет требованиям стандарта на желатин.

И так, сравнительно высокое качество этого типа клея позволяет потребителю значительно снизить его расход по сравнению с клеем, выработанным из других видов сырья и технологии.

Кислотный способ получения клея имеет значительные преимущества перед щелочным-известкованием – из-за небольшой продолжительности и простоты осуществления, особенно, в стадии подготовки сырья к экстракции.

Установлена и роль электролита, использованного для обработки дермы. В частности, он существенно влияет на скорость превращения коллагена в клей, а также определены реологические свойства продуктов выплавления.

Экспериментально было подтверждено, что экстракция сырья растворами кислот слабой и средней силы позволяет получить более высоковязкий клей. Это объясняется тем, что сильные электролиты интенсивнее разрушают пептидные связи молекулярных цепей коллагена. Влияние же на коллаген электролитов слабых и средней силы может лишь разрыхлять микроструктуры коллагена, то есть происходит разрыв основном его межмолекулярных и межцепных связей.

Модификация коллагена и исследование свойств полученных образцов

Основная цель грунтования в процессе отделки кож является устранения дефекта отдушистости. Для этого необходимо зафиксировать волокнистую структуру кожи так, чтобы ее элементы могли свободно изгибаться и выпрямляться, но ни в коем случае не должны перемещаться относительно друг друга. Этого можно достичь за счет использования в составах грунтов сочетания как мягких, так и жестких полимеров, естественно, обращая внимание на их соотношения.

Известно, что грунт должен проникать в кожу на оптимальную глубину (приблизительно 1/3 толщины) за 5 сек. и заполнять кожу в виде армирующей сетки. С этой целью разработана методика получения совершенно нового импрегнирующего состава на основе растворенных продуктов коллагена, акриловой кислоты, нитрила акриловой кислоты в качестве основного пленкообразователя, а также пенетратора. При этом использовали традиционно применяемые акриловые эмульсии марок А, МБМ-3 и дисперсию МХ-30.

В табл. 1. представлены различные варианты модификации коллагена с виниловыми мономерами.

Таблица 1

Эффективные варианты модифицированного коллагена с виниловыми мономерами

Наименование компонентов	Варианты					
	Опытные					Контрольный
	I	II	III	IV	V	
Продукт растворения коллагена	15	30	45	60	75	-
Акриловая кислота	35	30	25	20	15	-
Нитрилакриловой кислоты	25	20	15	10	5	-
Пенетратор	25	20	15	10	5	25
Акриловая эмульсия А	-	-	-	-	-	25
Дисперсия МХ-30	-	-	-	-	-	50

Перекись водорода - 60 % добавляли на опытные партии в количестве 0,05 % от массы композиции. Воду добавляли до плотности 1,08 г/см³.

Микроснимки порошка коллагена и его продуктов взаимодействия с функционально активными модификаторами были получены с помощью бинокулярного оптического микроскопа Nikon.

Результаты исследования микроструктуры коллагена показывают, что их частицы не имеют сферической формы, а имеют фибриллярные строения.

Для прогнозирования импрегнирующего состава были исследован ряд физико-химических показателей акриловых эмульсий и свободных пленок (табл. 2).

Таблица 2

Физико-химические показатели пленок контрольных и опытных вариантов импрегнирующих составов

Исследуемая характеристика	Варианты					
	Опытные					Контрольный
	I	II	III	IV	V	
Водные эмульсии						
Сухой остаток, %	34,8	36,7	38,5	42,0	41,4	41,0
Водородный показатель, рН	5,1	5,7	6,3	6,5	6,7	6,8
Свободные пленки						
Предел прочности при растяжении, при 9,8 МПа	1,5	1,7	1,9	2,1	2,0	1,8
Удлинение при разрыве, %	550	680	880	940	900	850
Набухание в воде, %, в течение	1ч	2,70	2,30	4,80	5,70	7,30
	24 ч	235	250	257	266	282
						315

Из полученных данных (табл. 2), следует что водный импрегнирующий состав опытных I-III, V и контрольных вариантов имеют большее поверхностное натяжение по сравнению с вариантом IV. Изучения свойства пленок, полученных из этих эмульсий, показали, что они, по сравнению с пленками традиционно применяемых эмульсий, имели большие значения удлинения при разрыве. набухаемость этих пленок в воде заметно ниже, чем у остальных эмульсий.

Спектроскопическая идентификация структуры коллагена кожи и продуктов его модификации

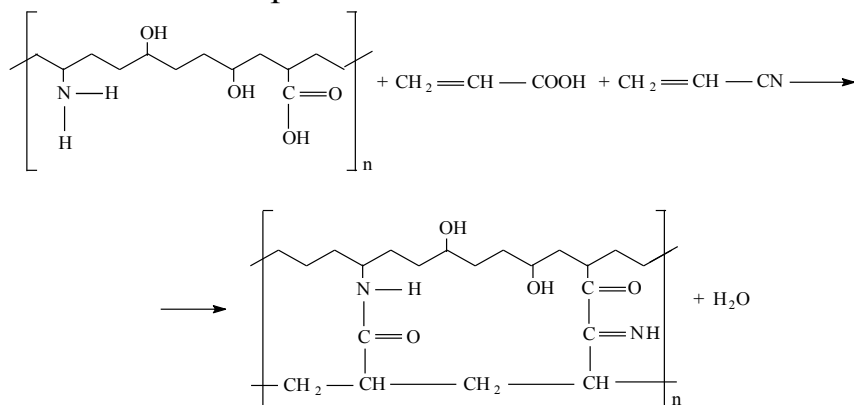
Для выяснения, а также сравнения степени и глубины структурных изменений коллагена и его производных были сняты спектры ниже указанных образцов: 1- мездрового клея (полученный путем гидротермической экстракции), 2- желатин (импортируемый и имеющийся в свободной продаже для приготовления кулинарных изделий), 3- коллаген переосажденный в ацетоне, 4-образец коллагена растворенный в уксусно кислом растворе, 5- модифицированный образец коллагена с акриловой эмульсией и 6-коллаген модифицированный с акриловой кислотой и нитрилом акриловой кислоты.

При изучении спектров образцов можно наблюдать присутствие сильных межмолекулярных водородных связей 1– в мездровом клее 2380 см^{-1} ; 2– желатине $2340\text{--}2310\text{ см}^{-1}$; 3– переосажденном коллагене $2360\text{--}2340\text{ см}^{-1}$; 4– в растворенном в уксуснокислом растворе коллагене $2410\text{--}2350\text{ см}^{-1}$; 5– смеси обработанного коллагена с акриловой эмульсией $2380\text{--}2330\text{ см}^{-1}$ и 6– коллагене модифицированном с акриловой кислотой и нитрилом акриловой кислоты $2380\text{--}2340\text{ см}^{-1}$.

Прослеживается появление насыщенной C-O– связи в образце мездрового клея в области 1040 см^{-1} , желатине, осажденном коллагене 1050 см^{-1} , в смеси коллагена с акриловой эмульсией, модифицированном коллагене с акриловой кислотой и нитрилом акриловой кислоты. В этих областях частоты колебаний полностью исчезают. Исчезновение деформационных колебаний CH, в спектрах производного коллагена в области 1400 см^{-1} и сдвиг на модифицированном образце в область 1420 см^{-1} свидетельствуют о появлении группировки $\text{CH}_2\text{-N=}$ за счет ковалентной связи акрилатов с коллагеном. Широкие полосы в области $700\text{--}500\text{ см}^{-1}$ соответствуют внеплоскостным колебаниям $=\text{N-H}$ групп. По характеристическим частотам спектров можно оценить как относительное уменьшение количеств $=\text{N-H}$ - групп, имеющих у немодифицированных образцов коллагена. Полоса поглощения во всех образцах валентного колебания C=O и I амидов имеет частоту 1650 см^{-1} . Отметим, что образование водородной связи оказывает существенное влияние на это колебание. Поэтому частота указанного колебания смещается, особенно в случае перехода из одного агрегатного состояния в другое. В модифицированных образцах коллагена в области 1550 см^{-1} частота колебаний исчезает. Очевидно, это связано с возможным участием реакции аминокрупп коллагена с акрилатами. Наиболее низкочастотная II аминокислотная полоса с деформационными колебаниями NH_3^+ лежит в области 1540 см^{-1} , 1560 см^{-1} , 1520 см^{-1} . В спектрах модифицированных образцов полоса с деформационными колебаниями сдвигается к наименьшим волновым числам: 1650 и 1615 см^{-1} . Сдвиг полосы поглощения происходит, очевидно, благодаря реакциям взаимодействующих компонентов.

Таким образом, можно заключить, что взаимодействие входящих в состав импрегнантов виниловых мономеров с коллагеном кожи осуществляется путем образования связей ионного типа между полипептидными, ионизированными гидроксильными, аминогруппами коллагена и активными группами карбоксильными виниловых мономеров и их двойными связями. Наряду с этим, могут быть образованы водородные связи между виниловым полимером и коллагеном кожи.

На основании известных литературных данных и проведенных исследований можно предположить механизм реакции коллагена с виниловыми мономерами:



Результаты ИК-спектроскопических исследований, четко определяя виды химических связей, позволяют сделать заключение о правомочности механизма взаимодействия виниловых мономеров с коллагеном. Так, установлены возникновения в основном водородных связей между пептидными группами коллагена с одной стороны и карбоксильными, гидроксильными группами и за счет раскрытия ненасыщенной двойной связи акриловой кислоты и акрилонитрила—другой.

Исследование термдеформационных характеристик модифицированного коллагена

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии (DSC) и термогравиметрии (TG) было подтверждено, что явление сверхсокращения модифицированного коллагена при сухом нагреве имеет признаки процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также процесса плавления. На рис. 1 представлены диаграммы DSC и TG образца чистого коллагена показывающие изменения, происходящие с новой фазой при различной температуре.

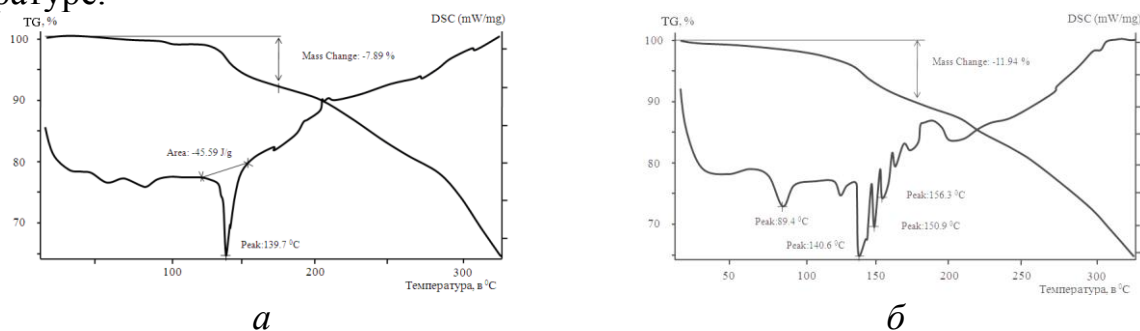


Рис. 1. Зависимости кривых DSC и TG образца (а) чистого коллагена и (б) модифицированного коллагена

В образце чистого коллагена прослеживается только один интенсивный пик DSC при температуре 139,7 °С с поглощением тепла -45,59 J/g. При этом максимальная потеря массы образца составляет 7,89 %. По– видимому, это связано с удалением свободной влаги.

В модифицированном образце коллагена с акрилонитрилом имеется два пика: один слабый в области 82,7 °С; а второй при 134,2 °С .

В данном случае максимальная потеря массы образца составляет в TG 13,23 % с поглощением тепла в DSC 86,68 J/g. Разница поглощения тепла модифицированного коллагена с акрилонитрилом с чистым коллагеном составляет в DSC 41,09 J/g, а максимальная потеря массы в TG – 5,43 %. Очевидно, это связано с интенсивными межмолекулярными взаимодействиями модификатора с образцом коллагена.

Интересные результаты обнаруживаются и в образце DSC и TG модифицированного коллагена с акриловой кислотой и акрилонитрилом. На рис.1 (б) представлены зависимости кривых DSC и TG модифицированного образца коллагена с акриловой кислотой и акрилонитрилом. В исследуемом образце на кривых DSC обычно наблюдаются один интенсивный – 140,6 °С, три средних– 89,4, 105,9 и 156,3 °С и три слабых пиков. В TG максимальная потеря массы при 180 °С составляет 11,94 %. Разница интенсивности температурного интервала эндотермического эффекта в модифицированных образцах коллагена с акриловой кислотой и акрилонитрилом, по сравнению с чистым коллагеном, составляет 0,9 °С. Этот показатель, хотя и не большой, степени, но всё же характерен и для других эндотермических пиков в областях 89,4, 105,9 и 156,3 °С, которые отсутствуют в образце чистого коллагена.

Установленное увеличение площади пика эндотермического эффекта, связанное с плавлением кристаллических областей структуры кожи, по мере увеличения интенсивности модификации до определенного предела свидетельствует о том, что виниловые мономеры-модификаторы все глубже проникают в пограничные кристаллические зоны. Они образуют дополнительные поперечные связи и уменьшают температурный интервал плавления модифицированного коллагена.

Из полученных и описанных результатов можно заключить, что повышение температурных интервалов модифицированных образцов происходит, прежде всего, реакцией привитой сополимеризации с карбоксильной группой и двойной связи виниловых мономеров с функционально-активными аминными, гидроксильными группами коллагена. Все это, в конечном итоге приводит к разрыву части межмолекулярных водородных связей.

Исследование влияния воды на чистый и модифицированный коллаген

Хорошая растворимость коллагена и его производных обуславливает неустойчивость их эксплуатируемых пленок в водной среде. В связи с этим было изучено действие воды на чистый и модифицированные образцы коллагена.

Используя весовой метод, исследовали кинетику процесса набухания при комнатной температуре в зависимости от модификаторов и в различные интервалы времени.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что максимальное набухание образцов достигается за 12-36 часов.

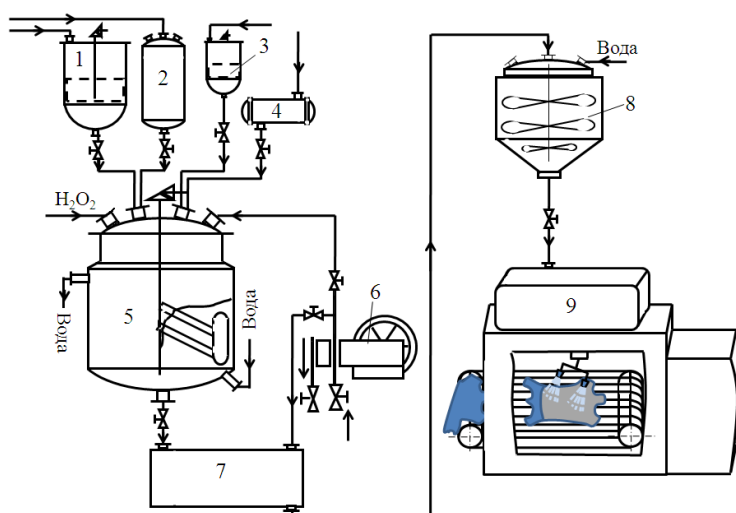
Замечено, что чистый коллаген с течением времени неограниченно набухал в воде. I-V образцы в которых в составе коллагена функционально-активные мономеры возрастали, показали уменьшение их степени набухания в воде.

Таким образом, можно заключить, что введение в коллаген-модификаторы ненасыщенных виниловым мономеров, содержащих –COOH–группы, обуславливает образование дополнительных поперечных связей и тем самым, повышает устойчивость коллагена к температуре.

Разработка технологии получения коллаген-полимерных систем

На основании проведенных исследований коллаген-полимерных систем для импрегнирования кож нами были получены важные экспериментальные данные для разработки весьма эффективной технологии получения коллаген-полимерных систем.

На рис. 2. представлена принципиальная технологическая схема приготовления и импрегнирования кож.



1-емкость для продуктов растворения коллагена; 2- емкость для раствора акриловой кислоты;

3- емкость для нитрила акриловой кислоты; 4- емкость для пенетратора; 5- реактор для приготовления коллаген-полимерного импрегнанта; 6- компрессор; 7- накопитель-резервуар для сборки коллаген-полимерного импрегнанта; 8- смеситель для доведения до необходимого вязкости коллаген-полимерного импрегнанта; 9- распылительный агрегат для импрегнирования кож коллаген-полимерной системой.

Рис.2. Принципиальная технологическая схема приготовления и импрегнирования кож.

С емкости 1 подается в реактор 30 %- ный продукт растворения коллагена (в пересчете на сухой остаток) в количестве 60 % от массы всего количества ингредиентов и перемешивается. Постоянно перемешивая якорной мешалкой реактора 5, с емкости 2 спускается техническая акриловая кислота (в пересчете на 100 %) в количестве 20 % от массы всего количества ингредиентов и технический нитрилакриловой кислоты в количестве 10 % от массы всего количества

ингредиентов. Через 0,5 часа после подачи всех ингредиентов, в реактор 5 вводится пенетратор, 10 % от массы всего количества ингредиентов.

После этого перемешивание подолжается ещё в течение 1,5 часа, т.е. до образования гомогенной субстанции. Предварительно подогревая реактор до 65-70 °С, в реакционную смесь медленной струей вводится 60 % ая перекись водорода (пятикратном количестве разбавленная) в количестве 0,05 % от массы композиции в течение 0,5 часа. Отметим, что после введения перекиси водорода смешивание ещё продолжают в течении 1,5-2,0 часов.

По окончании процесса берется проба для контроля качества полученного продукта (на вязкость, рН, качественная реакция на бромит-бромат).

Готовый продукт представляет собой вязко-текучую гомогенную эмульсию светло-желтого цвета. В конечном итоге продукт должен иметь характеристическую вязкость $\eta=160,46\pm8,5$ мПа·с, рН=6,0-6,5 и по качественной реакции обесцвечивание бромной воды.

Таким образом, приготовленную вязко-текучую консистенцию коллаген-полимерного импрегнанта спускают в накопитель-резервуар 7, через штуцер с помощью сжатого воздуха создаваемое компрессором 6.

В завершение необходимое количество коллаген-полимерного импрегнанта опять с помощью сжатого воздуха компрессора 6 транспортируется на смеситель 8, где, импрегнант разбавляется водой до плотности 1,08 г/см².

Приготовленный коллаген-полимерный импрегнант самотеком поступает на распылительный агрегат, 9 где производится импрегнирование кож коллаген-полимерной системой.

Разработка технологии процесса импрегнирования кож

Для обработки кож с естественной лицевой поверхностью отбирали полуфабрикат, равномерно окрашенный путем барабанного крашения. Продукт с достаточно плотной структурой, отдушистый, имеющий незначительное количество лицевых пороков. Оптимальная технология импрегнирования кож состоит из процессов:

- нанесение пропитывающего импрегнирующего состава, производится один раз по лицевой поверхности кожи на распылителе. Расход импрегнанта 80 ± 10 г/м².
- прессование на гидропрессе гладкой плитой. Температура $70\pm5,0$ °С, давление $9,0\pm1,0$ МПа.
- нанесение пигментного грунта 2 раза с щеткой. Расход грунта 130 ± 10 г/м².
- нанесение покрывной краски на распылителе 3-4 раза (до укрытия). Расход краски 160 ± 10 г/м².
- первое закрепление покрытия один раз. Расход закрепителя 40 ± 5 г/м².
- прессование на гидропрессе. Температура $80\pm5,0$ °С, давление $15,0\pm1,0$ МПа.
- второе закрепление покрытия 1-2 раза. Расход закрепителя 100 ± 10 г/м².

Нанесение закрепителей производится с помощью распылителя с подсушкой при температуре $45\pm5,0$ °С в течение 35 ± 5 мин.

В табл. 3 приведены физико-механические показатели контрольного и опытных образцов готовых кож, обработанных пропитывающим импрегнирующим составом, на основе модифицированного коллагена. Применение нового пропитывающего импрегнирующего состава на основе модифицированного

коллагена обеспечивает получение готовой кожи с высокими показателями прочности, устойчивостью покрытия к мокрому трению и снижению водопроницаемости.

Из приведенных выше данных следует заключить, что пропитывающий импрегнирующий состав можно применять для отделки кож верха обуви, в сочетании с полимерными пленкообразующими материалами.

Технология применения пропитывающего импрегнирующего состава, полученного с использованием модифицированного коллагена, аналогична вышеуказанной.

Таблица 3

Физико-механические показатели импрегнированных кож с модифицированным коллагеном

Показатель	Варианты						ГОСТ 29277-93
	Опытные					Контроль- ный	
	I	II	III	IV	V		
Предел прочности при растяжении, 9,8 МПа	2,85	2,87	2,96	3,15	3,20	3,10	2,0 не менее
Устойчивость покрытия к многократному изгибу, в баллах	3,74	3,88	3,94	4,20	4,15	3,98	2,0 не менее
Устойчивость покрытия к мокрому трению, в оборотах	71,20	71,60	71,80	72,11	72,05	71,93	50,0 не менее
Водопроницаемость, %	49,54	49,12	48,85	48,74	48,10	49,20	65,0 не более
Паропроницаемость, %	47,14	46,72	46,30	45,12	45,50	46,83	53,0 не более
Термостойкость, °С	143	152	156	160	165	158	не нормируется

В работе было определено, что используя продукты растворения коллагена вместо жесткоцепных полимерных пленкообразователей, можно получить образцы кожи с хорошим внешним видом и улучшенным качеством пленки. Полученные покрытия имеют высокие физико-механические показатели. Разработанный способ отделки можно применять также для кож, с облагороженной лицевой поверхностью.

Сравнительно высокую степень взаимодействия пропитывающего импрегнирующего состава, на основе модифицированного коллагена с кожей можно объяснить как адсорбционным, так и диффузионным факторами. При этом могут иметь место и химического видоизменения. Надо полагать, что карбоксильные группы, имеющиеся в белковой части покрытия, могут входить в комплексы хрома в коже.

Исследования структуры модифицированного коллагена и полученных из него материалов показали, что они значительно отличаются от структуры водорастворимых акриловых дисперсионных и эмульсионных полимеров, широко применяемых для отделки кожи. В частности, были обнаружены структуры глобулярной формы, которые не способны образовать сплошные пленочные покрытия. Сравнительное микроскопическое исследование покрытий на коже, полученных на основе модифицированного коллагена, показало, что при деформации не образуются трещины. Было установлено, использования акриловой эмульсии - А и дисперсии МХ-30 приводит к образованию трещин.

Вышеуказанные результаты о различающихся микроструктурах, очевидно, свидетельствуют о конформационных отличиях макромолекул цепей белка,

находящихся в продуктах растворения коллагена. Можно также отметить, что пропитывающий импрегнант на коже, полученный из продуктов растворения коллагена, создает предпосылки получения пленки с необходимыми механическими свойствами и эластичностью.

Проводились исследования по установлению возможности применения продуктов растворения коллагена в качестве связующего и пленкообразователя, в качестве пропитывающего агента в сочетании с дисперсиями других полимерных пленкообразователей. Белок-полимерный пропитывающий импрегнант на коже, который был получен с применением продуктов растворения коллагена, способствует образованию сплошной пленки с достаточно высокими механическими свойствами и эластичностью.

Оптимизация процесса импрегнирования кож модифицированным коллагеном

В экспериментах по выяснению степени устойчивости покрытия к многократному изгибу кожи предварительно были определены некоторые важные технологические параметры. К ним следует отнести устойчивость покрытия к многократному изгибу кожи: продукт растворения коллагена 60 % от масса, адсорбция импрегнанта в кожу 5 секунд и нанесение пропитывающего импрегнирующего состава 80 г/м².

На основании полученных данных вычислены коэффициенты регрессии.

$$y = 4,0775 + 0,0375\left(\frac{x_1 - 65}{5}\right) + 0,025\left(\frac{x_2 - 6}{1}\right); \quad y = 3,44 + 0,0375x_1 + 0,025x_2$$

С помощью полного факторного эксперимента получено приближенное математическое описание процесса в виде линейной модели, которая позволяет находить область оптимума отделки кожи коллаген-полимерным импрегнантом

Экологическая эффективность от переработки кожевенных отходов

Переработка белоксодержащих сырьевых и гольевых отходов кож, с целью их использования в качестве биохимически активных веществ, является весьма актуальной экологической проблемой. На основании данных ряда источников, в Республике в процессе переработки ≈ 7 млн. шт. кожевенного сырья с общей площадью ≈ 710 млн. дм² и массой $\approx 56,4$ тыс. тонн, в среднем образуется 23,5 % или $\approx 13,81$ тыс. тонн гольевых отходов.

Оценена экологическая эффективность кожевенного предприятия мощностью 2,25 млн. дм² в год, средней площадью одной шкуры 230 дм², при среднегодовом количестве 9780 шт., общий среднегодовой вес составит 202 тонн. При переработке указанных количеств кожевенного сырья в год образуется ($\approx 25,6$ %) порядка 51,712 тонн гольевых белоксодержащих отходов.

На основании полученных нами экспериментальных данных можно заключить, что в процессе выработки кожевенного сырья на предприятии мощностью 2,25 млн. дм² имеется возможность переработать до 70 % гольевых отходов. Это означает, что можно перерабатывать 141,4 тонн гольевых отходов, что ориентировочно по республике составляет 0,1 %. Таким образом, при полной переработке 13,81 тыс. тонн гольевых отходов существенно предотвращаются загрязнения окружающей среды.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены коллаген-полимерные системы путем модификации коллагена с виниловыми мономерами акрилового ряда и разработаны технологические процессы приготовления и применения коллаген-полимерных импрегнантов для отделки кожи.

2. Результатами исследований показано, что обработка сырья органическими кислотами позволяет увеличить выход клея, что связано с содержанием концевой карбоксильной группы органических кислот. Экспериментально подтвержден более высокая степень экстракции коллагена.

3. Установлено, что импрегнирующие состав опытные продукты имеют большое поверхностное натяжение по сравнению с контрольным вариантом. Изучением пленок, полученных из них, показано, что они имеют высокий показатель удлинения при разрыве, а набухаемость пленок в воде значительно меньше.

4. ИК-спектроскопическими исследованиями доказано, что при взаимодействии виниловых мономеров с коллагеном образуются в основном водородные связи. Они возникают между пептидными группами коллагена и карбоксильными, гидроксильными группами и за счет раскрытия ненасыщенной двойной связи акриловой кислоты и акрилонитрила.

5. Определение дифференциально-сканирующей калориметрией сдвига температурного интервала и уширение полос модифицированного коллагена с акрилонитрилом по сравнению с чистым коллагеном в сторону наименьших температур, объясняется прочным удержанием молекул воды с исследуемом образце. Применение нового пропитывающего импрегнирующего состава на основе модифицированного коллагена усиливает в коже устойчивость к мокрому трению и понижение водопроницаемости.

6. Сравнительными микроскопическими исследованиями покрытий на коже, полученных на основе коллагена, показано, что замена импортируемых дисперсных акриловых эмульсий позволяющий получить белково-полимерный импрегнанты на коже, которые не образуют трещин при однократной деформации растяжения-сокращения от первоначальной длины образца, в то время как наличие известных эмульсий при этом приводит к образованию трещин.

7. Установлено, что импрегнанты кожи, полученные на основе модифицированного коллагена, характеризуются наличием пленки с достаточно высокими механическими свойствами и эластичностью. Вероятно, дополнительная пластификация модифицированного коллагена, содержащего пенетратор, который обеспечивает образование покрытий, существенно улучшающих эксплуатационные свойства кожи.

8. Опытные-промышленные испытания разработанных технологических процессов на частном предприятии «Шохайдаров Х.Ш.» показали, что новые коллаген-полимерные системы позволяют создать импортозамещающие отделочные импрегнанты на базе отходов производств. Результаты проведенных исследований позволили выпустить на данном предприятии более 20000 дм² опытно-промышленных партий кожи экономической эффективностью 124027,2 сум (октября 2009 г.).

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

1. Худанов У.О., Рамазонов Б.Г., Кадиров Т.Ж., Джураев А.М., Тошев А.Ю., Ахмедов В.Н. Структурные свойства полимерных пластиков на основе волокнистого коллагена. // Ж. Композиционные материалы. Ташкент. 2007. - №4. – С.50-53.
2. У.О.Худанов, Т.Ж.Кадиров, А.Ю.Тошев, Ш.А.Ахунджанова, Исследование предварительного щелочно-кислотного действия на физические показатели производного коллагена. // Журнал «Химическая технология. Контроль и управление», 2009. № 5. –С. 24-28.
3. Рамазонов Б.Г., Кадиров Т.Ж., Тошев А.Ю., Худанов У.О., Ахмедов В.Н. Наполнение кож азотсодержащими полимерами.// Журнал «Доклады Академии наук Республики Узбекистан», 2008. № 2. –С 64-67.
4. У.О.Худанов, Ш.А.Ахунджанова, А.Ю.Тошев, Т.Ж.Кадиров, С.Р.Акбарова. Влияние кислотного воздействия при экстракции клея на структуры коллагенсодержащего сырья. Ж. Химия и химическая технология. - Ташкент. - 2010. -№1. – С.41-43
5. У.О.Худанов, Ш.А.Ахунджанова, А.Ю.Тошев, Т.Ж.Кадиров. комплексные показатели качества кож, отделанных импрегнирующим составом на основе модифицированного коллагена. Ж. Проблемы текстиля. 2010.№2. –С.75-80
6. Кадиров Т.Ж., Рамазонов Б.Г., Ахмедов В.Н., Тошев А.Ю., Джалилов А.Т., Худанов У.О., Таджиходжаев З.А. и др. «Пенетратор для отделки кож» Патента РУз. IAP 04089. Официальный бюллетень №1 (105), 29.01.2010. –С.40-41.
7. Худанов У.О., Тошев А.Ю., Кадиров Т.Ж. Альтернативный метод получения коллагена. // Третьи Курдюмовские чтения: Синергетика в естественных науках. Международная междисциплинарная научная конференция. г.Тверь. 19-22 апреля 2007 г. -С.282-284.
8. Худанов У.О., Тошев А.Ю., Кадиров Т.Ж., Хайитов А.А. Исследование свойств коллагена и создание эффективного способа его получения.// Современные проблемы науки о полимерах. Третья Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием. Санкт-Петербург.17-19 апреля 2007 г. -С. 351
9. Худанов У.О., Кадиров Т.Ж., Тошев А.Ю. Реконституционного коллагена глубокой очистки из биомассы и ее модификация.// Сб. трудов респ. научно-технической конференции. «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» ТКТИ. Тошкент 2007. С.135-136.
10. Худанов У.О., Тошев А.Ю. Получение и свойства гидролизата коллагена из отходов кож и ее модификация. // Сб. мат. Межд. научно-практической конференции. «Перспективы развития инновационных и интеграционных процессов хлопкоочистительной, текстильной, легкой и полиграфической промышленности» Том 1. ТИТЛП 2007 г. 11-12 октября. С.445-449.
11. Худанов У.О., Тошев А.Ю., Кадиров Т.Ж.,Султанов М., Исмаилова С.И. Деструкция коллагена некоторыми ферментами. // Тезисы докладов Международной конференции по химической технологии посвященной 100-летию Н.М.Жаворонкова. Москва. 2007 г. Том 5. С. 124-126
12. Б.Г. Рамазонов, У.О. Худанов, Т.Ж. Кадиров. Чистоводная отделка натуральных кож.// Межвузовская научно-техническая конференция аспирантов и

студентов «Молодые ученые – развитию текстильной и легкой промышленности» (Поиск – 2007) Иваново 2007 г. С. 194

13. У.О.Худанов, Т.Ж.Кадиров, А.Ю.Тошев. Влияние pH среды на формирование коллагеновых пленок из отходов кожевенного производства. «Технологии переработки местного сырья и продуктов» «ТПМСР-2008». Республиканская научно-технологическая конференция ТКТИ. 13-14 ноября 2008г. с. 82-83.

14. У.О.Худанов, С.Р.Акбарова, Т.Ж.Кадиров, А.Ю.Тошев. Исследование процесса получения коллагена из отходов кожевенного производства методом гидролиза при умеренно низкой температуре. «Чарм буюмлари дизайни ва технологиясини ривожлантириш ва такомиллаштириш». Республика илмий-амалий конференцияси ТТЕСИ. 25-26 сентябр 2008 й. 27-30 б.

15. У.О.Худанов. Свойства полимерных композиций на основе коллагеновых наполнителей. Международная научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых исследователей «Теоретические знания – в практические дела» Омск. 2008 г. 1 часть. С. 282-283

16. У.О.Худанов, А.Ю.Тошев, Т.Ж.Кадиров. Технология импрегнирования натуральных кож на основе модифицированного коллагена. «Пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил ва матба саноати техник ва технологияларининг такомиллаштириш муаммовий масалаларини ечишда ёш олимлар иштироки» республика миқёсидаги ёш олимлар ва талабалар илмий-амалий анжумани. ТТЕСИ, Тошкент, 21-22 май 2010 й. с.172

17. У.О.Худанов., А.Ю.Тошев, Т.Ж.Кадиров. Исследование влияния воды на модифицированный коллаген. Республиканская конференция «Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений» БухГУ, г.Бухара. 9-10 апреля 2010 г. С.70.

РЕЗЮМЕ

диссертации Худанова Улугбека Ойбутаевича на тему: «Разработка химической технологии коллаген-полимерных импрегнантов для отделки кож» на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности: 05.17.06 – «Технология, переработка пластических масс и стеклопластиков»

Ключевые слова: Коллаген, клей мездровый, модификация, коллаген-полимер, сорбция, акриловая кислота, акрилонитрил, пенетратор, импрегнирование.

Объекты исследования: Коллаген, его производные полученные из отходов натуральной кожи, неорганические и органические кислоты, виниловые мономеры, пенетратор, растворители.

Цель работы: Получение новых коллаген-полимерных систем на основе природного высокомолекулярного соединения путем его модификации с синтетическими ненасыщенными мономерами винилового ряда.

Методы исследования: Стандартные физико-химические методы, визкозиметрический, весовой анализ, ИК-спектроскопия, микроскопия, DSC, TG (термический) анализ, математико-статистическая обработка данных.

Полученные результаты и их новизна: Разработана новая методика получения коллагена. Создан оптимальный состав коллаген-полимерной композиции, содержащий мягкие и твердые белковые и мономерные пленкообразователи, пластификаторы, наполнители, пенетраторы и др.

Разработан технологический процесс получения и применения продуктов коллагена в качестве основного связующего и пленкообразователя, в качестве пропитывающего агента в сочетании с дисперсиями других полимерных пленкообразователей. Белок-полимерный пропитывающий импрегнант на коже, полученный на основе коллагена, характеризуется образованием сплошной пленки с достоточно высокими механическими свойствами и эластичностью.

Практическая значимость: Разработана технология получения и применения коллаген-полимерных систем для импрегнирования кожи.

Степень внедрения и экономическая эффективность: На частном предприятии «Шохайдаров Х.Ш.» с применением коллаген-полимерного импрегнанта для кожи выпущены опытные партии кожи 20 тыс. дм², при этом экономической эффективностью только из за замене традиционных компонентов составил 124027,2 сум. Ожидаемый ориентировочный годовой экономический эффект от испытания состава пропитывающих импрегнанта в процессе отделки кож для верха обуви и галантерейных изделий из шкур крупного рогатого скота составит может составить 1488326,4 сум. (октябрь 2009 г.).

Область применения: кожевенная промышленность, учебный процесс.

Техника фанлари номзоди илмий даражасига талабгор Худанов Улугбек Ойбутаевичнинг 05.17.06 – «Пластик масса ва шишапластиклар технологияси ва уларни қайта ишлаш» ихтисослиги бўйича «Чармни пардозлаш учун коллаген-полимер импрегнантларнинг кимёвий технологиясини яратиш» мавзусидаги номзодлик диссертациясининг

РЕЗЮМЕСИ

Таянч сўзлар: Коллаген, модификация, коллаген-полимер, импрегнант, сорбция, акрил кислота, мездра клейи, пенетратор, импрегнирлаш.

Тадқиқот объекти: Коллаген, коллагенли чиқиндилар, коллаген-полимер, коллаген ҳосилалари, минерал ва органик кислоталар, пенетратор, импрегнирлаш.

Ишнинг мақсади: Юқори молекулали табиий бирикмани тўйинмаган синтатик винил мономерлари билан модификациялаб янги технологик ва истеъмол хусусиятларига эга бўлган коллаген-полимер системалар олиш.

Тадқиқот усули: Станадарт физик-кимёвий усуллар, TG DSC, ИҚ-спектроскопия, микроскопия ва бошқа физик-кимёвий, вискозиметрия, статистик таҳлиллардан фойдаланилган.

Олинган натижалар ва уларнинг янгилиги: Коллаген олишнинг янги услуби ишлаб чиқилди. Таркибида пенетратор, тўлдирувчи, пластификаторлар, юмшоқ ва қаттиқ оқсиллар бўлган коллаген-полимер системалар олинди.

Дисперциялар билан бошқа пленка ҳосил қилувчилар асосидаги коллаген ҳосилаларини олиш ва қўллаш жараёнлари технологияси ишлаб чиқилди Коллаген асосида олинган оқсил полимер чармга шимилувчи импрегнант, ҳосил қилган плёнкаси юқори механик хоссаларга эгаллиги ва эластиклиги билан характерланади.

Коллаген-полимер шимилувчи импрегнантлар чармга қўлланилганда чармнинг физик-механик хоссалари яхшиланади.

Амалий аҳамияти: Модификацияланган коллаген-полимер системалар асосида табиий чармни импрегнирлаш технологиясини ишлаб чиқилди

Тадбиқ этиш даражаси ва иқтисодий самарадорлиги: Коллаген-полимер импрегнантларнинг қўлланилиш иқтисодий самарадорлиги «Шоҳайдаров Х.Ш.» ҳусусий корхонаси шароитида 124027,2 сўмни ташкил этди ва йиллик 1488326,4 сўм атрофида кутилади.

Қўлланиш соҳаси: Чарм ишлаб чиқариш саноати, ўқув жараёни

RESUME

Thesis of Hudanov Ulugbek Oybutayevich on the scientific degree competition of the doctor of philosophy in technical science on speciality 05.17.06 – “Technology, reproducing of plastic substances and glassplastics” subject: “Chemical technology of collagen-polymer impregnants for improving of quality of leather”

Key words: Collagen, modification, collagen - polymer, impregnant, sorption, ethylene carboxylic acid, animal glue, acrylonitrile, penetrator, impregnation.

Objects of research: Objects of dissertational work are collagen and its derivative obtained from waste products of a natural leather, inorganic and organic acids, the acrylic monomers, penetrators, organic solvents, and also the modified samples of collagen.

The purpose of work: the Purpose of dissertational work is getting of new collagens - polymeric systems on the basis of natural high-molecular compound by its modification with synthetic unsaturated monomers of the acrylic lines and development of technology of reception and also application collagen - polymeric impregnants for furnish ing leather with definition their economic and ecological efficiency.

Research techniques: Standard physical and chemical methods, viscosimetry, weight analysis, IR-spectroscopy, microscopy, DSC, TG (thermal) analysis.

Received results and their novelty: For the first time it is obtained collagens - polymeric systems by the acrylic monomers with collagen. It was found, that rate of extraction of glue is not defined by swelling value of raw material. It is determined, that the electrolytes, utilized for processing a derma, renders essential influence on rate of transformation of collagen in glue and rheological behavior of products of pyrogenating. Interaction acrilate monomers with collagen of a leather is proved, that, carried out by bonding by amino groups of collagen and active groups carboxylic the acrylic monomers and also their olefinic linkages.

It is developed technological processes of reception and application of products of collagen as the penetrating agent in a combination to dispersions of other polymeric film-formers.

The practical importance: the technology of reception of collagens - polymeric systems for impregnated leather was developed

Degree of introduction and economic efficiency: on private enterprise " Shohaydarov H.S. " with application collagen - polymeric penetrating impregnant on a leather, experimental batches of a skin of 20 thousand dm² effect only from for replacements of traditional components were released has made 124027,2 sums.

Range of application: Tanning industry, educational process.

