

будто в низкомолекулярных фракциях взаимодействия не происходит. Это можно объяснить частичным протеканием процессов деструкции (как в олигомерных макромолекулах, так и эфирных фрагментах) во время взаимодействия.

Согласно предыдущим исследованиям [4, 5], этому свидетельствует уменьшение в показателях молекулярных масс соевого масла, состоящего из природных триглицеридов (сложных эфиров глицерина с ненасыщенными жирными кислотами) после её высокотемпературной обработки.

Наконец, значительная разница в среднемoleкулярных массах двух фракций всех образцов конечных продуктов оказывает влияние на общие показатели, которые меняются в интервале $M_w = 1823–2267$, $M_n = 572–749$. Общая полидисперсность принимает более высокие значения и меняется в интервале 2,76–3,18. В общем, выявлены и ниже приведены закономерности:

- по мере уменьшения функциональности спиртов и степени этерификации образцов многоатомных спиртов, показатели общих среднемoleкулярных масс конечных продуктов на их основе, в основном, уменьшаются (за исключением случая, где используется этиловый спирт);
- конечный продукт состоит из двух фракций: низкомолекулярной и высокомолекулярной;
- отдельные фракции обладают более узкими, а конечный продукт более широким ММР;
- высокомолекулярные фракции более реакционноспособны, вероятно, это связано с высокой функциональностью;

- анализ полученных результатов позволяет предположить протекание реакций деструкции и окисления наряду с модификацией олигомеров со сложными эфирами.

Литература

1. Burmistr M.V., Boiko V.S., Lipko E.O. et al. Antifriction and Construction Materials Based on Modified Phenol-Formaldehyde Resins Reinforced with Mineral and Synthetic Fibrous Fillers // *Mechanics of Composite Materials*, 2014, V.50, №2, p. 213-222
2. Yuan Xin-hua, Shao Mei-xiu, Chen Min et al. Preparation and heat endurance of phenolic resin modified with linseed oil // *Jiangsu Univ. Natur. Sci.*, 2006, V.27, №3, p. 234-236
3. Yuan Xin-hua, Chen Min, Shao Mei-xiu et al. Investigation of phenolic resin modified with linseed oil and used for producing of the friction material // *Polym. Mater. Sci. Technol. Eng.*, 2006, V.22, №6, p. 181-183, 187
4. Амирасланова М.Н., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Ибрагимов М.Дж., Исаева П.Э., Алиева Ш.Р., Ахмедбекова С.Ф. Азотсодержащие моноалкил(C_8-C_{12})ФФО, привитые с природными триглицеридами, в качестве защитных покрытий // Положительное решение № а 20140051 (24.06.2014).
5. Амирасланова М.Н., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Мустафаев А.М., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Исаева П.Э. Исследование молекулярно-массового распределения азотсодержащих моноалкил(C_8-C_{12})фенолформальдегидных олигомеров и продуктов их модификации с соевым маслом методом гель-хроматографии // *Автогазозаправочный комплекс+альтернативное топливо*, 2014, Т.82, №1, с. 30-35

УДК. 541.64

Физико-химические свойства привитых сополимеров коллагена и фиброина с полиакриловой кислотой

С.Х. КАРИМОВ, Н.Д. НАБИЕВ, А.С. РАФИКОВ

Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности, г. Ташкент, Узбекистан
sskarim80@mail.ru

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.

Identify some the physic-chemical properties of the synthesized graft copolymers of collagen crude skin and fibroin natural silk with polyacrylic acid. The dependence of solubility, density, and thermal properties of the copolymer and the component ratio of the synthesis conditions.

Keywords: collagen, fibroin, acrylic acid, graft copolymer, DSC analysis.

Введение

Среди различных способов совместной полимеризации особое значение имеет привитая сополимеризация, как метод синтеза композиционных высокомолекулярных веществ и материалов [1–13]. 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 за-

кономерностей и механизма синтеза привитых сополимеров и по получению армированных пленок на основе коллагена и полиакриловой кислоты [14–16]. Настоящая работа посвящается определению зависимости растворимости, плотности и термических свойств сополимеров от соотношения компонентов и условий синтеза, процессов происходящих при нагревании сополимеров.

Экспериментальная часть

Объектом исследования является коллаген, полученный из отходов шкуры животных, натуральный шелк, акриловая

кислота (АК), персульфат калия (ПК). Синтез привитого сополимера коллагена осуществляли в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником в токе азота. Раствор коллагена, акриловую кислоту (АК) и ПК загружали в колбу, перемешивали в термостате. Фиброин натурального шелка освобождался от серицина путем отварки в мыльно-содовом растворе. Синтез привитого сополимера фиброина осуществляли в ампулах при постоянной температуре. Расчетное количество волокон фиброина, предварительно выдержанных в растворе ПК, АК и растворителя загружали в ампулу, продували инертным газом, запаивали и ставили в термостат. По достижении определенного времени колбу или ампулу вынимали из термостата, охлаждали до комнатной температуры, реакционную смесь выливали в стакан с этанолом. Остаточный мономер и гомополимер растворяются в этаноле, а сополимер не растворяется. Полученный сополимер несколько раз промывали этанолом и сушили до постоянной массы в эксикаторе.

Плотность сополимеров коллагена и полиакриловой кислоты (ПАК) определяли пикнометрическим методом, термические свойства исследовали методом дифференциально-термического анализа (ДТА) в интервале 0–900°C. Соплимер фиброина с ПАК исследован методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термоаналитические исследования сополимеров проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer 409 PG (Germany), с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 0–560°C, скорость нагрева равнялась 10 К/мин. Количество образца на одно измерение 20–30 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn, CsCl.

Результаты и их обсуждение

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 (таблица).

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. Зависимость плотности привитых сополимеров коллагена от состава и условий получения.

Состав сополимера		Концентрация ПК при синтезе, моль·л ⁻¹ ·10 ²	Температура синтеза, °C	Плотность, г·мл ⁻³
Коллаген	ПАК			
88	12	0,38	60°C	1,138
74	26	1,12	60°C	1,125
65	35	1,87	60°C	1,117
57	43	1,12	60°C	1,112
74	26	1,12	50°C	1,128
74	26	1,12	70°C	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°C. Интенсивная потеря массы коллагена начинается при температуре 280°C, а его сополимера при температуре 230°C. Небольшая потеря массы (до 8%), происходящая с незначительным поглощением теплоты, в интервале 100–230°C (с наибольшей скоростью при 172°C для коллагена и при 137°C 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°C (с наибольшей скоростью при 337°C) сопровождается 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°C.

Можно заметить два экзотермических максимума на кривых ДТА, при 500 и 660°C для коллагена и при 505 и 820°C для его сополимера с ПАК. Видимо в этой области температур происходят процессы сшивания и окисления остатка полимера. Причем для сополимера в области 550–800°C 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 сетчатая 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°C 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°C потеря массы сопровождается экзотермическим эффектом. В этом интервале происходит процессы циклизации и сшивки в результате взаимодействия функциональных групп фиброина с выделением воды, аммиака и других низкомолекулярных продуктов.

При нагревании фиброина в интервале от 100 до 340°C 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°C потеря массы сопровождается экзотермическим эффектом. В этом интервале происходит процессы циклизации и сшивки в результате взаимодействия функциональных групп фиброина с выделением воды, аммиака и других низкомолекулярных продуктов.

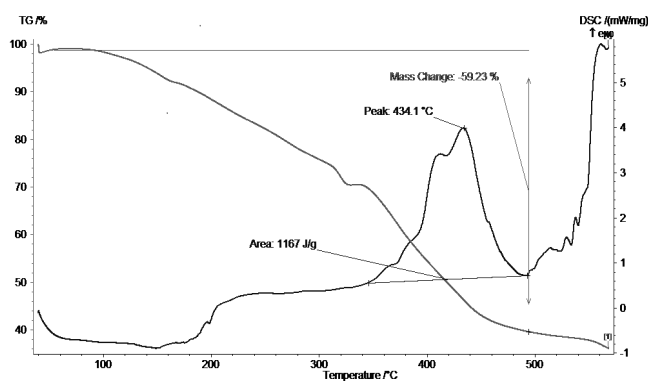


Рис. 1. ДСК анализ фиброина натурального шелка.

Тепловой эффект процесса $\Delta H = 1167$ Дж/г. Общая потеря массы до температуры 500°C 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°C масса образца уменьшается на 7%. Начальная потеря массы сопровождается эндотермическим эффектом с минимумом при 56,5°C. Видимо, это связано с улетучиванием растворителя, связанного с сополимером. Кривая ТГ сополимера изменяется более равномерно, чем такая же кривая фиброина. При 200°C сополимер имеет около 10% потери массы, тогда как, при этой температуре потеря массы фиброина составляет более 15%.

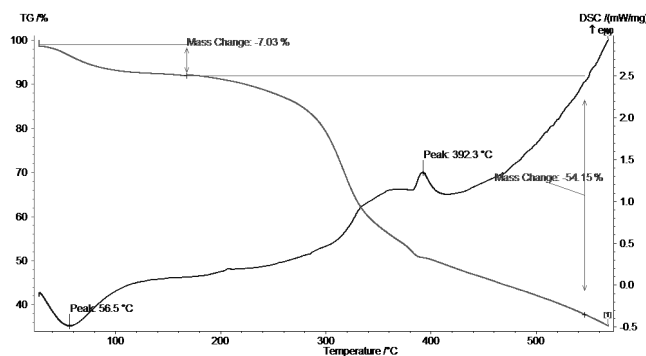


Рис. 2. ДСК анализ сополимера фиброина натурального шелка и ПАК

При 250°C потеря массы сополимера составляет 13%, а потеря массы фиброина – 20%. При температуре 300°C масса сополимера и фиброина уменьшается примерно одинаково – на 30%. При дальнейшем увеличении температуры фиброин теряет массу более интенсивно, к 500°C 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°C. 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°C. Сополимер имеет сетчатую структуру, поэтому циклизация и сшивка макромолекул происходит менее интенсивно, соответственно с меньшим тепловым эффектом.

Выводы

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 шитого строения повышается плотность и термоустойчивость сополимера. Плавление коллагена происходит при температуре

172°C, 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.

Литература

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. 2443-2449.
4. Gao K.-J., Li G., Shi H., Lu X., Gao Y., Xu B.-Q. // J. Polym. Sci. A. 2008. 46, №14. P. 4889-4904.
5. Luo H., Hu J., Zhu Y., Wu Y., Zhang S., Fan Y., Ye G.J. // Appl. Polym. Sci. 2013. 127, №1, P. 675-681.
6. Zhong Jin-Feng, Chai Xin-Sheng, Fit Shi-Yu // Carbohydr. Polym. 2012. 87, №2, P. 1869- 1873.
7. Способ получения коллагенсодержащей матрицы для иммобилизации биологически активных веществ. Пат. 2478299 Россия. Титов Е.И., Апраксина С.К., Митасева Ю.Ф. и др.; Заявл. 27.05.2011; Оpubл. 10.04.2013.
8. Васильев М.П. Коллагеновые нити, волокнистые и пленочные материалы. Монография. СПб.: СПГУТД, 2004. 397 с.
9. Vereatiuc L., Busevchi M.D., Popa M., Alupe I.C. // Eur. Polym. J. 2003. 39, №1. P. 1501-1508.
10. Songmin Shang, Lei Zhu, Weiguo Chen, Lingmin Yi, Dongming Qi, Lei Yang. // Fibers and Polymers. 2009, V.10. P. 807-812
11. Lei Yang, Wen-wen Liu, Hui Jiang, Li-zhan Zhou, Peng Sun, Yi-feng Shen // Fibers and Polymers. 2013, V.14. P. 875-885
12. Ferrero Franco, Periolallo Monica, Luraschi Marco // J. Appl. Polym. Sci. 2007. 103, № 6. P. 4039-4046.
13. M.K.Mishra. // Colloid and Polymer Sci. 1982, V. 260. P. 508-510
14. Каримов С.Х., Ибрагимов А.Т., Рафиков А.С., Аскаров М.А. // Пластические массы. 2013, № 8. С. 50-52
15. Каримов С.Х., Тохиров Р.Ш., Абдувохидов Д.А. и др. // Мат. междун. науч.-практ. конф. "Новое в технике и технологии текстильной и легкой пром.", Витебск, 2013. С.122-124
16. Каримов С.Х., Набиев Н.Д., Рафиков А.С. // Узбекский химический журнал. 2015. №2, С. 23-26