

УДК 677.371.5

## **МЕХАНИЗМ СУПЛИРОВАНИЯ НАТУРАЛЬНОГО ШЕЛКА ЭТИЛЕНХЛОРИДНОМ**

*Д.Б. ХУДАЙБЕРДИЕВА*

**(Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности)**

Различие в аминокислотном составе и пространственной структуре фиброина и серицина предопределяет их функции шелка как текстильного сырья, созданного природой. Фиброин как основа шелка обуславливает физико-механические свойства

нити, а серицин защищает ее от деструкции и обуславливает благоприятную текстильную переработку. Наилучшие физико-механические и технологические свойства нитей натурального шелка проявляются при содержании серицина

4..6%. Существует мнение, что между фиброином и серицином нет резкой границы, а наблюдается постепенный переход от наружного слоя волокна к внутреннему [1]. Ранее [2] нами установлена возможность улучшения текстильно-технологических свойств шелка, сохраняя при этом определенное количество серицина, придав ему водонерастворимость на поверхности фиброина и соблюдая оптимальное соотношение белков.

В настоящей статье рассматривается механизм связывания серицина и фиброина бифункциональным соединением – этиленхлоргидрином (ЭХГ).

Исследование состава и строения продуктов взаимодействия ДЦУ с серицином методами распределительной хроматографии и ИК-спектроскопии [3] позволило предположить механизм образования труднорастворимой соли кислотных групп серицина с катионом ДЦУ при блокировании аминокрупп анионом этого препарата. Образование сшитых трехмерных структур объясняется трудностью растворения серицина. Для снижения жесткости системы фиброин–серицин проводят метилирование иминных групп пептидной связи.

Развивая способы суплирования натурального шелка формальдегидом, авторы разработали технологию суплирования шелковых тканей с использованием уротропина и уксусной кислоты [4]. При обработке суровой шелковой ткани водным раствором, содержащим уротропин и уксусную кислоту, при высокой температуре уротропин разлагается с выделением формальдегида. Выделившийся формальдегид

взаимодействует с аминокруппами макромолекулы шелка и сшивает с ним серицин. Для получения устойчивого привеса на ткани и сохранения ее мягкости дополнительно включается операция переварки.

Предыдущие работы по исследованию влияния основных параметров процесса суплирования натурального шелка с ЭХГ при различном его содержании на физико-механические свойства шелка показали, что при содержании связанного серицина до 11% положительные свойства нити сохраняются. Суплирование с ЭХГ дает возможность связывания достаточно большого количества серицина без существенных снижений текстильно-технологических свойств шелка, а в некоторых случаях наблюдается их повышение. При этом возможно совмещение процессов отварки и суплирования без усложнения технологии.

Взаимодействие ЭХГ с белковым полимером может идти по двум направлениям, одно из них – это образование сложноэфирной связи между –COOH белка и –ОН-группами ЭХГ, чему способствуют благоприятная щелочная среда при отварке, а также образование связи между группами –NH<sub>2</sub> белка и –Cl-группами.

Для изучения механизма связывания серицина этиленхлоргидрином использовали методы ИК-спектрального, дифференциально-термического (ДТА), термogrавиметрического (ТГА) и дифференциально-термогравиметрического анализа.

Объектами исследования служили образцы шелка-сырца, шелка, отваренного по базовому режиму, а также суплированные образцы с разным содержанием серицина.

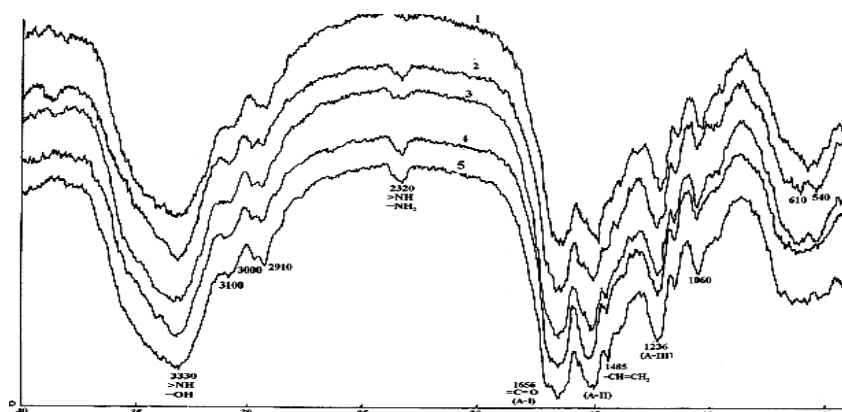


Рис. 1

ИК-спектры снимали на приборе Specord-75 в виде таблеток, запрессованных с KBr. На рис.1 представлены спектральные кривые образцов натурального шелка: 1 – шелк-сырец, содержание серицина 28,9%; 2 – отваренный в производственных условиях шелк, содержащий 5,2% остаточного серицина; 3, 4, 5 – суплированные образцы количеством связанного серицина (КСС) соответственно 10,5; 13,5; 24,8%.

Валентные колебания карбонила пептидной группы, то есть полосы амид-I находятся при  $1656 \text{ см}^{-1}$  так же, как у шелка-сырца и отваренного образца, и свидетельствует о наличии  $\beta$ -формы. По сравнению с известными [4] ИК-спектральными характеристиками фиброина шелка имеются отклонения некоторых полос, связанные, по-видимому, с содержанием на шелк-сырце достаточного количества серицина. Так, полосы  $1060, 1166, 1236, 1275 \text{ см}^{-1}$ , характеризующиеся аминокислотными звеньями фиброина и амида III, смещаются в сторону их уменьшения, как у фиброина шелка и отваренного шелка. Валентные колебания, включенные в водородную связь NH пептидной группировки в транс-форме, проявляются при  $3300$  и  $3080 \text{ см}^{-1}$ . Валентные колебания  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$  проявляются в виде полос поглощения  $2980$  и  $2940 \text{ см}^{-1}$  и широкой полосы от  $2320$  до  $2380 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о наличии большого количества групп  $-\text{NH}_2$  (рис. 1, кривая 1).

В отваренном образце повышается интенсивность полос  $2950$  и  $2980 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о возрастании количества групп  $-\text{CH}_2-$  и  $-\text{CH}_3$ . Кроме того, наблюдаются незначительные изменения в области полос  $2320 \dots 2370 \text{ см}^{-1}$ , ответственных за содержание в белке групп  $=\text{NH}$  и  $-\text{NH}_2$  (рис.1, кривая 2). Практически это может быть связано с удалением серицина из шелка-сырца, имеющего более короткие макромолекулы, и, следовательно, большее количество концевых групп  $-\text{NH}_2$ .

При обработке образца в ванне, содержащей  $0,3 \text{ г/л}$  ЭХГ, при температуре  $95^\circ\text{C}$ , в течение  $30$  мин полосы в области  $2950 \dots 2970 \text{ см}^{-1}$  становятся более четкими.

Это говорит об увеличении в шелке содержания групп  $-\text{CH}_2-$ , что может быть следствием присоединения к белку молекул ЭХГ. Причем смещение этих колебаний выше в образцах, которые подвергались обработке при концентрациях ЭХГ и  $0,3 \text{ г/л}$  и температурах  $85$  и  $75^\circ\text{C}$  (рис.1, кривые 4, 5) Для образца, обработанного при том же содержании ЭХГ, но при температуре  $95^\circ\text{C}$ , колебания в этой области проявляются в меньшей степени (кривая 5). Однако сшивка белка в этих условиях все же происходит, о чем свидетельствует исчезновение полос в интервале  $2320 \dots 2370 \text{ см}^{-1}$ , то есть уменьшение содержания групп  $-\text{NH}_2$  в результате реакции с ЭХГ. С увеличением концентрации ЭХГ при обработке образцов шелка наблюдается перераспределение интенсивности полос поглощения в области  $1300 \dots 1000 \text{ см}^{-1}$ , что связано с валентными колебаниями групп  $-\text{CH}_2-$  и говорит об отношении этого явления к образованию сшивки.

Таким образом, изменение полос поглощения образцов натурального шелка, обработанных ЭХГ, по сравнению с шелком-сырцом и отваренным шелком, дает основание полагать, что такая обработка способствует образованию сшивок между макромолекулами серицина и фиброина шелка и в конечном итоге суплированию.

Структурные изменения натурального шелка в процессе отварки в присутствии ЭХГ исследовали методами ДТА, ТГА и ДТГА. Для этого был использован дериватограф Q-1500-D, имеющий скорость нагрева  $10 \text{ град/мин}$ , чувствительность ДТА и ДТГ  $2,5$ ; в качестве инертного вещества использовали прокаленную до  $1000^\circ\text{C}$  окись алюминия.

Из литературных данных известно, что натуральный шелк выдерживает нагревание без химических изменений до  $145 \dots 150^\circ\text{C}$ , однако при  $100 \dots 130^\circ\text{C}$  удаляется сорбированная влага [6]. На термограммах шелка-сырца (отваренного образца по базовому режиму), суплированного шелка, наблюдаются экстремумы в интервале температуры  $105 \dots 115^\circ\text{C}$  и  $320 \dots 460^\circ\text{C}$  (рис.2: 1 – шелк-сырец, со-

держаний 28,9% серицина; 2 –отваренный шелк, содержащий 5,2% серицина; 3, 4, 5 – суплированный шелк, содержащий 10,5; 13,5 и 24,8% связанного серицина соответственно).

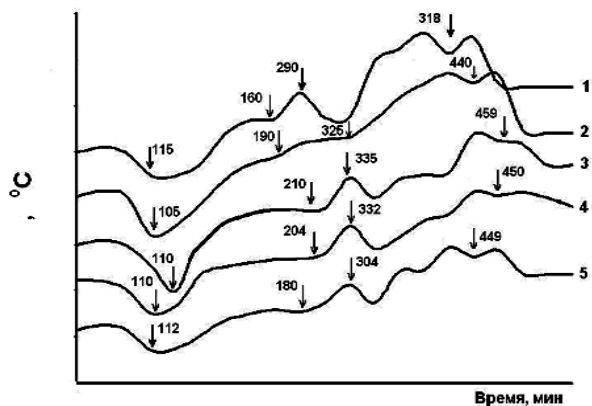


Рис. 2

На кривой ДТА шелка-сырца в области 285...295°C и для суплированных образцов в области 300...335°C наблюдается отчетливый экзотермический максимум, отсутствующий в образцах, отваренных по базовому режиму. Авторами работы [6] исследована причина появления дополнительного экзотермического максимума на кривых ДТА, вызванного специфическим взаимодействием между функциональными группами серицина и фиброина в шелке-сырце. Экзотермические пики на термограммах суплированных образцов сдвигаются в область более высокой температуры с уменьшением содержания связанного серицина. Это показывает разный характер образовавшихся связей на шелке с увеличением содержания связанного серицина. Возможно, при этом меняется соотношение связей фиброин–серицин и серицин–серицин.

Дальнейшие интенсивные процессы термоокислительного разложения протекают в интервале температур 315...460°C. Термоокислительное разложение шелка-сырца отмечается с появлением на кривой ДТА широкого эндотермического эффекта, а для суплированных образцов оно выражено слабо. Нечеткость ДТА изучаемых образцов, по-видимому, можно объяснить одновременным протеканием нескольких

процессов в узком температурном интервале (440...460°C): отщепление боковых функциональных групп, декарбоксилирование и дезаминирование, разрушение пептидных связей, причем возможно и протекание межцепной сшивки. Необходимо отметить, что суплированный шелк, содержащий 10,5 % связанного серицина, более устойчив к термоокислительным разрушениям (458...460°C) по отношению с образцами, содержащими 13,5% (449...451°C) и 24,8 % (448...449°C) серицина. Это также видно по скорости разложения образцов с различным содержанием связанного серицина.

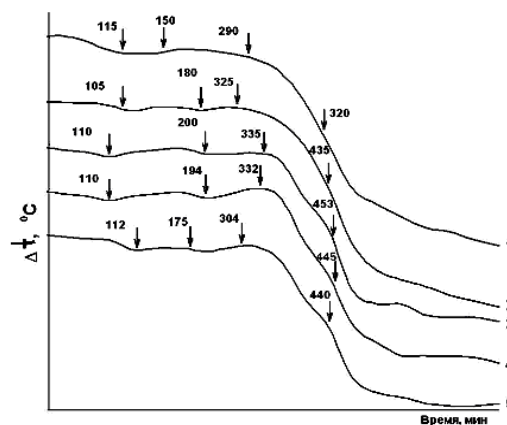


Рис. 3

Эндотермический эффект сопровождается заметным уменьшением массы образца вследствие термоокислительной деструкции (рис.3 – кривые термограмоокислительной деструкции натурального шелка; значения кривых аналогичны рис. 1 и рис. 2). Процесс разложения суплированных образцов идет постепенно с увеличением скорости и достигает максимума в интервале температур термоокислительной деструкции, но скорость разложения в 1,2...1,5 раза меньше по сравнению с отваренным шелком (рис.4 – зависимость скорости разложения натурального шелка от температуры; значения кривых аналогичны рис. 1, 2 и рис. 3).. При этом образование легколетучих веществ снижается с 57 до 41 %, а коксовый остаток увеличивается с 43 до 59 %.

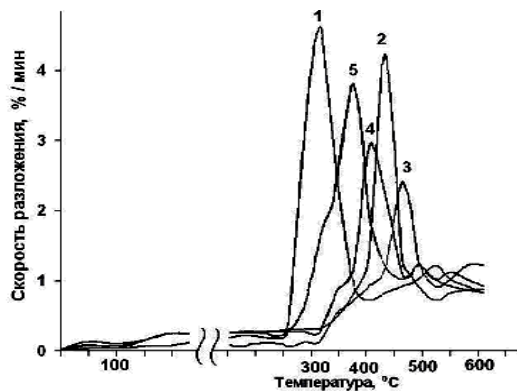


Рис. 4

Анализируя кривые ДТА, ТГА натурального шелка, отваренного по базовому режиму, и суплированных образцов с разным содержанием связанного серицина, можно наблюдать изменение термических свойств шелка в результате суплирования, как и у шелка-сырца, что указывает на межмолекулярную связь фиброина с серицином, однако этот экстремум сдвинут в сторону более высокого температурного интервала. По-видимому, это связано с тем, что в суплированном слое макромолекулы серицина связаны не только с фиброином, но и между собой. Как видно из кривых кинетики термоокислительного разложения, суплированные образцы более устойчивы по сравнению с отваренным шелком. Необходимо отметить что образец, содержащий 10,5% связанного серицина, имеет более высокую температуру разложения, при этом скорость его разложения низкая, а коксовый остаток составляет 59%. Это можно объяснить тем, что образующиеся при реакции с ЭХГ поперечные связи между молекулами серицина изменяют структуру образцов. Эти структурные преобразования выявляются по разнице температур термического разложения образцов. В суплированных при низкой температуре (75°C) образцах содержание связанного серицина больше (24,8%), но они менее термически устойчивы, их разложение идет быстрее, с меньшим образованием коксового остатка. Образец, содержащий 10,5% серицина, более устойчив к термическим воздействиям, что указывает на прочность связи серицина полимерным субстратом. По результа-

там экспериментам можно заключить, что при низкой температуре отварки протекает сшивка серицин–серицин. Повышение температуры отварки приводит к интенсивному удалению серицина и созданию условий образования сшивок между макромолекулами серицина и фиброина.

## ВЫВОДЫ

1. На основе результатов ИК-спектрального анализа суплированного натурального шелка сделано предположение о химическом взаимодействии ЭХГ с белковыми полимерами.

2. Методом ДТА установлен разный характер связывания серицина на шелке при различной температуре и разном содержании ЭХГ. При низкой температуре отварки и высоком содержании ЭХГ протекает сшивка серицин–серицин. Повышение температуры отварки приводит к интенсивному удалению серицина и созданию условий для образования сшивки между молекулами серицина и фиброина.

3. Суплирование натурального шелка с ЭХГ способствует образованию гибкой поперечной связи, не ограничивающей подвижность макромолекул белка. Кроме того, с введением в структуру групп –ОН возникают дополнительные водородные связи с серицином и усиливаются межмолекулярные связи. Для сохранения потребительских свойств и улучшения качества натурального шелка при суплировании необходимо создать условия для образования связи фиброин–серицин.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Костюк С.Д., Абдукаримова М.З. и др. // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 1978, №6. С.18...22.

2. Худайбердиева Д.Б., Дилов Ш. Влияние содержания серицина на физико-механические свойства натурального шелка // Республиканская конф.: Перспективы развития технологии текстильной, легкой промышленности и полиграфического производства. – Ташкент, 25-26 мая, 2004.

3. Зубович Б.И. и др. К вопросу о строении продукта взаимодействия препарата ДЦУ с серицином натурального шелка // Тр. 2-й Всесоюз. межвуз. конф. по прочности ориентированных полимеров. – Душанбе, 1970. С.183...187.

4. Пичхадзе Ш.В., Сошина С.М. и др. Суплирование тканей из натурального шелка // Шелк. – 1984, №5. С.27...28.

5. Бабаханова Т.С. и др. ИК-спектроscopicкое изучение модифицированного натурального шелка // Шелк. – 1971, № 3. С.31.

6. Костюк С.Д., Половникова М.В. Исследование термических свойств натурального шелка // Шелк. – 1978, №3. С.27.

Рекомендована кафедрой химической технологии и дизайна волокнистых материалов и бумаги.  
Поступила 02.02.09.

---