

П.Г. Григорьев

**Технология белковых
пластических масс**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
П11

П11 **П.Г. Григорьев**
Технология белковых пластических масс / П.Г. Григорьев – М.: Книга
по Требованию, 2022. – 220 с.

ISBN 978-5-458-24780-1

Настоящая книга представляет описание технологических процессов производства белковых пластических масс. Значительное место уделено учению о белках. Книга предназначена в качестве учебника для студентов вузов и техникумов и может служить руководством для ИТР промышленности пластмасс.

ISBN 978-5-458-24780-1

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2022

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2022

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Белковые пластики нашли применение главным образом по линии изготовления предметов широкого потребления. Потребность в предметах широкого потребления растет с каждым годом и для изготовления галантереи (пуговиц, гребней), канцелярских принадлежностей — (ручек, линеек и т. п.) белковые пластики являются наиболее подходящим материалом. С этой точки зрения значение их несомненно.

Производство изделий из белковых пластиков и в частности из галаалита с точки зрения масштаба и техники до последнего времени по существу было кустарным. Такое положение не могло не отразиться на литературе по технология белковых пластиков. В этом отношении нужно отметить почти полное отсутствие капитальных трудов. То, что имеется на рынке, небогато количественно, с качественной же стороны эта литература отображает по преимуществу патентную литературу без достаточного анализа и без достаточной обработки.

Настоящий труд представляет собою попытку подойти к технологии белковых пластиков с учетом научных данных. Так, автором из громадного научного материала о белках выбрано наиболее важное и необходимое для объяснения химических процессов, происходящих с белками (казеином и др.) в процессе технологической обработки. При этом затронут также существенный вопрос о ферментативных реакциях.

Что же касается описания моментов технологического процесса, то последнее увязано с теорией, а для научного объяснения некоторых темных мест технологии белковых пластиков автором был проделан ряд исследований, что в значительной степени усиливает его аргументацию.

Не менее ценным является то обстоятельство, что в работе нашла отражение производственная практика автора. Многие моменты этого производства, казалось бы простые по первому взгляду, являются в процессе производства неясными. Только опыт автора мог подсказать правильное их разрешение, поскольку в научно-исследовательском отношении эти вопросы не получили освещения.

Хотя в последнее время в некоторых кругах, связанных с промышленностью пластмасс, и создалось скептическое отношение к бел-

ковым пластикам в связи с их, якобы, плохой водостойкостью, малой прочностью и другими отрицательными качествами, но нам кажется, что это отношение больше связано с затруднениями сырьевой базы, так как белковые пластики для изготовления предметов широкого потребления удовлетворяют кондициям. Так как эти затруднения повидимому носят временный характер, значения белковых пластиков для производства предметов широкого потребления бесспорно.

Предлагаемый труд может служить пособием как для работников промышленности белковых пластиков, так и для студентов вузов и техникумов, где технология белковых пластиков является одним из разделов специальной технологии пластмасс.

Заведующий кафедрой пластических масс
Московского химико-технологического
института им. Д. И. Менделеева.

Ив. Лосев

ВВЕДЕНИЕ

Производство пластических масс в СССР из года в год принимает все большие и большие размеры. Это и неудивительно, так как пластические массы обладают рядом ценных свойств, ставящих их выше естественных материалов, для замены которых они служат. Отдельные их представители совмещают в себе ряд положительных свойств, присущих различным естественным материалам. Они соединяют прочность металла с легкостью дерева, прозрачность стекла с отсутствием хрупкости. Обладая прочностью, соединенной с малым удельным весом, они в то же время зачастую эластичны. Кроме того им присуще специфическое свойство пластичности, в силу которого они и получили свое название пластических масс.

Пластичность в нашем представлении ассоциируется с такими естественными пластиками, как влажная глина, воск, естественные смолы и др. В отличие от глины и воска искусственные пластические массы пластичны лишь при некоторых условиях. Требуется применение более или менее значительного давления и температуры, чтобы сделать их пластичными в том понимании, какое мы получаем от поведения таких материалов, как влажная глина и воск, т. е. только с применением давления и температуры искусственные пластические массы способны изменять свою форму, сохраняя ее при обыкновенных условиях.

Среди других пластиков значительное место должны занимать пластические массы на белковой основе, так как их сырьевая база очень обширна. Она так же велика, как велико распространение животных и растительных организмов. Белковые вещества наряду с углеводами и жирами являются главными составными частями последних; сухое вещество животных организмов состоит главным образом из белковых веществ. Белковым веществам в организмах принадлежат важнейшие физиологические функции. По важности их роли в жизненных процессах их называют *протеинами*, что по-гречески значит „первые-важнейшие“.

Главной составной частью *протеинов* является азот. Растения способны строить белковые вещества непосредственно из неорганического азота и черпают его главным образом из почвы. Животные же используют как материал для построения своих *протеинов* белковые вещества других организмов, так как они не обладают способностью усваивать неорганический азот. От элементарного азота, атомный вес которого 14, до сложнейших *протеинов*, молекулярный вес которых по некоторым данным достигает 200 000, лежит длинный путь изменений с бесконечным числом промежуточных стадий, с бесчисленным количеством реакций.

Если таков путь созидания, то не менее длинен и обратный путь разрушения протеинов. В организм животного протеины поступают в качестве пищи, там они разлагаются на менее сложные соединения, а из этих последних строятся сложные протеины.

Протеины представляют собою весьма прочные вещества; чтобы разрушить их окончательно, необходимо применять сильные реагенты, например концентрированные кислоты и щелочи, высокую температуру и давление.

Протеины стабильны лишь в сухом состоянии. В этом случае состав их меняется едва заметно и то лишь по истечении длительного времени (так например казеин, пролежавший годы, образует мутные растворы в щелочах, в то время как свежий он дает прозрачные слегка опалесцирующие растворы). Необходимым условием для изменений в белковых веществах является присутствие воды. Протеины гидрофильны, они — гидрофильные коллоиды. В водной среде они теряют свою стабильность, переходят в состояние лабильное, в состояние легкой изменчивости в сторону образования продуктов распада. В этих процессах распада принимает участие вода, она реагирует с протеином, вступает с ним в соединение с разрушением молекулы протеина. Такой процесс называется гидролизом.

Не все протеины организма отличаются вышеописанной подвижностью. Организму необходимо создавать и стабильные протеины для построения покровов, скелета, волос, рогов, когтей и копыт. Рога и копыта представляют для нас особый интерес, как естественные пластические материалы. Для изучающих белковые пластики эти природные материалы могут служить прототипами; они служат указанием на возможность получения пластических масс из протеинов, и мы можем и должны не только достигнуть природных образцов, но и превзойти их.

Для искусственного получения пластических масс из протеинов в первую очередь мы должны лишить последние их лабильности. Протеиновая пластическая масса, сохранившая основное свойство протеина, — его лабильность, не годна для практического применения. Жадность соединения с водой, неограниченная возможность попадания микроорганизмов создают условия легкой изменчивости ее.

Нам прекрасно известна нестойкость влажных белковых пищевых продуктов. Молоко, мясо легко портятся, изменяются в своем составе. Так же будет вести себя и пластическая масса из протеинов. Сухая она будет устойчива, стабильна, влажная легко будет изменяться, разрушаться.

При получении пластмасс необходимо так стабилизировать протеины, чтобы в них не могли легко возникать изменения от соприкосновения с водой. Надо ограничить их гидрофильность, надо максимально ограничить их лабильность.

Организмы животных с успехом осуществляют этот перевод белковых веществ из лабильного состояния синтезом так называемых склеропротеинов (рога, волосы и пр.). При этом мы видим в природе большое разнообразие этих построений.

В технике пластических масс искусственная стабилизация протеинов может быть достигнута несколькими способами, практическое

же значение имеет до настоящего времени лишь один из них — это образование соединений протеинов с альдегидами. Эти соединения ограничено гидрофильны и не являются подходящим субстратом для деятельности микроорганизмов.

Протеины, как главные вещества, обуславливающие жизненные процессы, изучаются с давних пор широким кругом исследователей. Но дать такое же отчетливое определение протеинам, какое дано двум другим важнейшим группам органических соединений, жирам и углеводам, химия до сих пор не в состоянии, так как их химическая структура до настоящего времени окончательно не установлена.

Как во всякой нерешенной проблеме, при обилии экспериментального материала в учении о протеинах имеется много противоречивого.

Одни исследователи объясняют различия в свойствах отдельных протеинов различным коллоидным состоянием их, другие — различием в химической структуре, третьи — тем и другим, вместе взятым.

Изучая протеины для наших целей, мы должны ограничиться бесспорными положениями, не затемняя изложения сложными гипотезами, не получившими всеобщего признания. Внимательное отношение к жизненным процессам, их изучение и анализ могут многое объяснить и часто служат отправным пунктом для исследований в области белковых пластиков.

Классификация протеинов при недостаточном знании их и при их разнообразии не может претендовать на строгую очерченность и основана не на одном каком-либо свойстве, а на нескольких свойствах — частью физических, частью химических.

Согласно принятой классификации протеины разделяются прежде всего на простые и сложные. К простым белкам относятся те, которые при гидролизе дают только аминокислоты или их производные. Сложные белки при разложении помимо этого дают какое-либо небелковое вещество.

В свою очередь простые белки подразделяются на следующие группы:

1. Протамины — простейшие белковые вещества, обладающие сильно выраженными основными свойствами. Растворяются в воде и аммиаке. При нагревании не свертываются. Под действием пепсина не расщепляются. По химическому составу отличаются высоким содержанием диаминокислот. Содержатся протамины в зрелой сперме рыб.

2. Гистоны — белковые вещества, тоже обладающие щелочным характером, занимающие промежуточное место между протаминами и остальными белками по силе основности. В воде и очень разбавленных кислотах легко растворимы. При нагревании не свертываются. Гидролизуются пепсином. Состав моноаминокислот в них более разнообразен, чем в протаминах. Среди диаминокислот преобладает аргинин.

3. Глобулины — белковые вещества, не растворимые в воде, но растворимые в разбавленных растворах нейтральных солей, сильных

оснований и кислот. Распространены главным образом в растительном мире, но встречаются и в животном (овоглобулин яичного желтка, лактоглобулин молока и др.).

4. **А л ь б у м и н ы** — белковые вещества, растворимые в воде и в разбавленных растворах солей. Свертываются при нагревании.

Этой характерной особенностью важнейших альбуминов — яичного, кровяного и молочного — легкой необратимой свертываемостью при нагревании пользуются в технике получения пластических масс. Подобное изменение — денатурация протеина — может быть осуществлено и иными путями, которые будут разобраны в соответствующем месте.

5. **Г л ю т е л и н ы** — белковые вещества, не растворимые во всех нейтральных растворителях, но легко растворимые в очень сильно разбавленных кислотах и щелочах.

6. **Г л и а д и н ы** или **п р о л а м и н ы** — белковые вещества, не растворимые в воде, абсолютном спирте и других нейтральных растворителях, но растворяющиеся в 80%-ном спирте. Встречаются главным образом в семенах хлебных злаков. Отличаются высоким содержанием пролина и глутаминовой кислоты.

7. **С к л е р о п р о т е и н ы** — белковые вещества, несущие в организме механические функции; из них построены рога, копыта и волосы животных. Протеины трех последних органов называют **к е р а т и н а м и** в отличие от **к о л л а г е н о в**, представляющих собою главную составную часть костей, хрящей, сухожилий и кожи. Склеропроотеины не растворимы в обычных условиях ни в воде, ни в растворах нейтральных солей, ни в разведенных кислотах и щелочах и весьма трудно поддаются действию ферментов.

8. **Ф о с ф о п р о т е и н ы** — белковые вещества, содержащие фосфорную кислоту. К этим белкам относится казеин молока, из которого приготавливают столь важный для пластических масс казеин.

Приведенная классификация обладает многими недочетами. С химической стороны можно оспаривать такое разделение по группам, базирующееся почти исключительно на отношении белковых веществ к различным растворителям. Но лучшего пока ничего не предложено; объединять различные протеины в группы согласно их аминокислотному составу было бы еще труднее, принимая во внимание отсутствие точного знания структуры протеинов.

ГЛАВА I

СТРОЕНИЕ ПРОТЕИНОВ

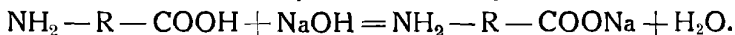
Элементарный анализ белковых веществ очень мало говорит об их строении, во всех протеинах мы находим одни и те же элементы: С, Н, О и N, в некоторых имеется Р и S или один из этих элементов. Встречаются протеины, содержащие Fe (гемоглобин крови), а также Си и J. Содержание главных элементов довольно близко в различных протеинах и колеблется в следующих сравнительно узких пределах (в процентах):

С — 50 — 55	О — 23,0 — 26,0
Н — 6,6 — 7,3	S — 0,3 — 8,0
N — 15,0 — 19,0	P — 0,0 — 4,0

Что касается строения белковой молекулы, то на этот счет существует несколько различных теорий, таковы теории Косселя, Бергмана, Трензегарда, Каррера, Бригга и наиболее ранняя теория Эмилия Фишера, получившая всеобщее признание, послужившая основой для большинства вышеперечисленных теорий и лучше других объясняющая факты белковых превращений.

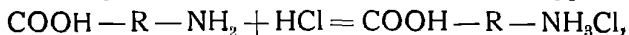
В настоящее время бесспорно доказано, что протеины в первую очередь имеют две активные группы: аминогруппу NH_2 и карбоксильную COOH . Первая группа — основная, вторая — кислотная. Наличие этих групп определяет амфотерную реакцию белков. Протеины могут вести себя или как основания или как кислоты, так как в растворе одновременно образуются OH' - и H' -ионы.

Схематическая формула протеина может быть написана следующим образом: $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$, где под R подразумевается остальная часть молекулы протеина. На лакмус большинство протеинов показывает нейтральную реакцию, но если на белковое вещество действовать щелочью, образуются соли по уравнению:

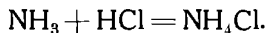


В качестве примера можно привести реакцию казеина с NaOH. Если 1 г казеина суспендировать в воде и такую суспензию титровать $\frac{1}{10} N$ NaOH с фенолфталеином в качестве индикатора, то конец реакции, который мы узнаем по порозовению раствора, наступит после прибавления около $8,2 \text{ см}^3 \frac{1}{10} N$ NaOH; казеин при этом растворяется.

Если в такую же суспензию вместо фенолфталеина прибавить метилоранж и вместо $\frac{1}{10} N$ NaOH титровать $\frac{1}{10} N$ HCl, то происходит реакция между NH_2 -группой протеина и HCl по уравнению



аналогично реакции между аммиаком и соляной кислотой:



Азот при этом из трехвалентного переходит в пятивалентный. При титровании казеина кислотой переход окраски метилоранжа из желтой в красную происходит после израсходования около $7 \text{ см}^3 \frac{1}{10} N \text{ HCl}$.

Таким образом протеины одновременно являются и основанием и кислотой.

Гидролиз протеинов и его продукты

Изучение строения белковых веществ производится путем разрушения белковой молекулы и определения продуктов распада. Расщепление белковой молекулы обычно осуществляется путем гидролиза ее одним из следующих методов:

- 1) нагреванием белкового вещества с водой в автоклаве под давлением;
- 2) " " " с 0,1%-ным раствором NaOH при $160-180^\circ$;
- 3) нагреванием белкового вещества с 1—2%-ным раствором минеральной кислоты.

Применяют и более концентрированные растворы кислот и щелочей, вплоть до сплавления со щелочами, например:

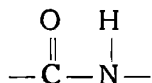
- 4) действие 70%-ной H_2SO_4 при кипячении в течение 6 час.;
- 5) " 30%-ной или 25%-ной H_2SO_4 при кипячении от 6 до 48 час.;
- 6) " 10%-ной HCl при 38° в течение 12—24 час.;
- 7) " 5—10%-ным раствором Na_2CO_3 при $160-180^\circ$ в автоклаве в течение 6 час.;
- 8) " 10%-ным NaOH при 100° в течение 12 час.;
- 9) " 10%-ным NH_4OH при $160-180^\circ$ в течение 6 час.

При воздействии на нерастворимые в воде протеины кислот или щелочей в первую очередь образуются растворимые в воде соединения, которые называют или кислотными или щелочными альбуминами. Как уже говорилось выше, в случае применения кислот, тут возможно образование солеобразных соединений с аминогруппами, в случае же применения оснований — солей, с карбоксильными группами протеинов. При удалении кислоты или щелочи протеин выпадает из раствора хлопьями.

Более или менее длительное воздействие кислот и щелочей при нагревании ведет к более глубокому расщеплению молекулы протеина, при этом выделяются в небольшом количестве некоторые аминокислоты, главная же масса реакционной смеси будет состоять из продуктов, отличающихся от протенна отсутствием способности свертываться при нагревании. По предложению Кюне (W. Kühne) их называют альбумозами и пептонами. Различие этих двух групп неопределенных соединений основано на способности первых выса-

ливаться солями в отличие от вторых, которые не высаливаются. Свойство высаливаемости у них неспецифично, и таким образом разделение первых продуктов гидролиза на альбумозы и пептоны является более или менее условным. Более определяет характер изменений протеинов при гидролизе происходящее в гидролизате нарастание аминных и карбоксильных групп. Это нарастание легко контролируется различными методами, среди которых следует отметить метод Ван Слайка (Van Slyke) и Зеренсена (Sørensen).

По теории Эмиля Фишера отдельные компоненты белковой молекулы связаны между собой так называемой пептидной связью типа



которая возникает в результате соединения карбоксильной группы одной аминокислоты с аминогруппой другой с одновременным выделением частицы воды.

Таким образом по Фишеру структурная формула молекулы белка имеет следующий вид:



где $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \dots, \text{R}_n$ — радикалы различных аминокислот.

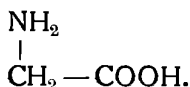
При гидролизе происходит разрыв пептидных связей, гидроксил воды присоединяется к карбонилу с образованием карбоксильной группы, а водород — к имидогруппе с образованием аминогруппы.

В результате получают кристаллические продукты определенного строения — пептиды и аминокислоты. Последние классифицируются по количеству входящих в состав их аминных и карбоксильных групп. Ниже приведены некоторые из аминокислот, выделенные из белковых веществ.

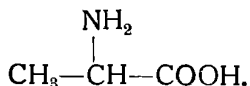
1. Моноаминомонокарбоновые аминокислоты

а) циклические.

1. Гликоколь (амиоуксусная кислота) $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$;

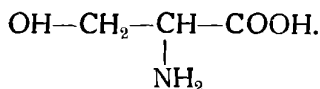


2. Аланин (α -аминопропионовая кислота) $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$;

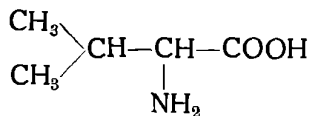


Наименование аланина α -аминокислотой указывает на положение аминогруппы по отношению к карбоксильной группе: α -положение есть положение этой группы у соседнего с карбоксилем углеродного атома. Если бы структурную формулу аминопропионовой кислоты мы написали иначе, а именно: $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, то аминогруппа была бы в β -положении по отношению к карбоксильной группе; такая кислота называется β -аминопропионовой кислотой.

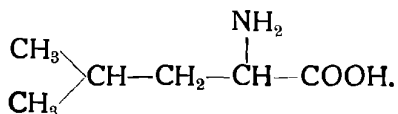
3. **Серин** (α -амино- β -оксипропионовая кислота) $C_3H_7O_3N$.



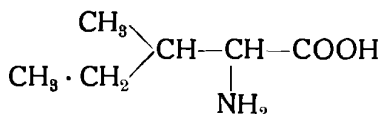
4. **Валин** (α -аминоизовалериановая кислота) $C_5H_{11}O_2N$:



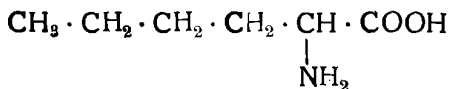
5. **Лейцин** (α -аминоизобутилуксусная кислота) $C_6H_{13}O_2N$:



6. **Изолейцин** (α -амино- β -метилэтилпропионовая кислота) $C_6H_{13}O_2N$:

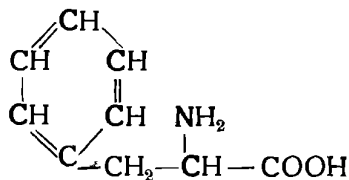


7. **Норлейцин** (α -аминокапроновая кислота) $C_6H_{13}O_2N$:



б) Циклические.

8. **Фенилаланин** (α -амино- β -фенилпропионовая кислота) $C_9H_{11}O_2N$:



9. **Тирозин** (α -амино- β -параоксифенилпропионовая кислота) $C_9H_{11}O_3N$:

