

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2022, №2, Том 7 / 2022, No 2, Vol 7 <https://kostumologiya.ru/issue-2-2022.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/17TLKL222.pdf>

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Шалбуев, Д. В. Изучение динамической вязкости биополимеров, полученных из некондиционного кожевенного сырья / Д. В. Шалбуев, Т. Б. Тумурова // Костюмология. — 2022. — Т. 7. — № 2. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/17TLKL222.pdf>

**For citation:**

Shalbuev D.V., Tumurova T.B. Study of the dynamic viscosity of biopolymers obtained from substandard leather raw materials. *Journal of Clothing Science*, 2(7): 17TLKL222. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/17TLKL222.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Молодые ученые ВСГУТУ — 2022*

## Шалбуев Дмитрий Валерьевич

ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», Улан-Удэ, Россия  
Профессор кафедры «Технология кожи, меха. Водные ресурсы и товароведение»

Доктор технических наук

E-mail: [shalbuevd@mail.ru](mailto:shalbuevd@mail.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0077-9977>

## Тумурова Туяна Булатовна

ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления», Улан-Удэ, Россия

Инженер

E-mail: [tumurova\\_t@mail.ru](mailto:tumurova_t@mail.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2371-5549>

# Изучение динамической вязкости биополимеров, полученных из некондиционного кожевенного сырья

**Аннотация.** Изучено влияние метода деструкции кислотолабильных связей макромолекулы коллагена на величину динамической вязкости биополимера, получаемого из некондиционного кожевенного сырья. Показано, что использование в качестве кислотного агента кисломолочной композиции, позволяет получить биополимер с максимальным сохранением пептидных связей, что подтверждается большей величиной динамической вязкости, по сравнению с биополимером 2, для получения которого применяли молочную кислоту. По результатам проведенных исследований установлено, что биополимеры 1 и 2, относятся к неньютоновским жидкостям и проявляют тиксотропные свойства, для которых характерно уменьшение динамической вязкости в зависимости от продолжительности вращения шпинделя. Динамическая вязкость биополимера 1 составила 14133,3 сПз, а биополимера 2 — 2500 сПз.

**Ключевые слова:** рециклизация; кожевенное сырье; кисломолочная композиция; молочная кислота; динамическая вязкость

## Введение

На предприятиях в результате получения готовой кожи при переработке 1 т кожевенного сырья в процессе технологических операций образуется до 250 кг недублённых отходов, в которых сохранена надмолекулярная волокнистая структура коллагена, 200 кг — дубленых отходов и также до 50000 м<sup>3</sup> сточных вод [1]. Коллагенсодержащие отходы чаще всего

утилизируют захоронением на полигонах, но такой вид захоронения оказывает негативное воздействие на окружающую среду, так как они, представляя собой белковые отходы, которые подвергаются разложению и являются благоприятной средой для развития патогенных микроорганизмов, а продукты их жизнедеятельности приводят к загрязнению почвы, грунтовых и поверхностных вод [2].

Для сокращения образования представленных отходов необходимо развитие малоотходных технологий, модернизация промышленного оборудования и рециклизация ценного сырья, с получением продуктов в зависимости от сферы их применения. Кроме того, продукция, производимая из вторичного сырья, может быть конкурентоспособной, дифференцируется по дополнительной стоимости и областью ее применения.

Наибольший интерес представляют коллагенсодержащие отходы, которые образуются до процесса дубления, а именно — недубленые, которые относятся к 4–5 классу опасности<sup>1</sup>. Недублённые коллагенсодержащие отходы содержат фибриллярный коллаген и его производные, составляющие примерно 30 % от общего количества.

Недубленые коллагенсодержащие отходы в основном представлены некондиционным кожевенным сырьем, мездрой, обрезью после контурирования, гольевым спилком и гольевой обрезью. На рисунке 1 представлена диаграмма образования отходов в процессе получения готовой кожи.



**Рисунок 1.** Диаграмма образования коллагенсодержащих отходов

В виду того, что коллаген представляет собой нерастворимый в воде фибриллярный белок, для выделения коллагена и его продуктов гидролиза необходимо проводить разрушение структурных связей с применением технологий основанных на кислотном, щелочном и ферментном гидролизе, или гидротермическом выплавлении [3].

Кислотный гидролиз коллагенсодержащих отходов основан на растворении в неорганической или органической кислотах. Известен способ растворения в 15 % растворе соляной кислоты<sup>2</sup>. А для растворения в органических кислотах чаще всего применяют уксусную, молочную или пропионовую кислоты. Для более высоких значений выхода

<sup>1</sup> Федеральный классификационный каталог отходов. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 (с изменениями от 29.03.2021 № 149): URL: <http://kod-fkko.ru/> [Дата обращения 24.05.2021].

<sup>2</sup> Патент № 2588440 С1 Российская Федерация, МПК А23J 1/10, А23J 3/04. Способ получения коллагенового белка из продуктов кожевенного производства: № 2015113076/10: заявл. 10.04.2015: опубл. 27.06.2016 / Ю.А. Савельев, Ю.А. Сидехменов, А.М. Романов; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "СТАРМИКС". — EDN EGWMNM.

коллагена, до 93 %, предлагается использовать пропионовую кислоту, в сравнении с уксусной кислотой — 85 % [4].

Ферментативный гидролиз органосодержащих отходов основан на использовании различных ферментов. Наиболее используемыми являются протеолитические ферменты: трипсин, химотрипсин и пепсин [5].

Низкомолекулярные фракции коллагена получают при обработке ферментом — амилазой [6], а также путем комбинации кислотного и ферментативного методов растворения [7].

Однако при использовании энзимов сложно контролировать процесс растворения, кроме того, значительно повышается себестоимость метода в связи с применением дорогостоящих ферментов. Поэтому растет спрос на дешевые, но активные формы, позволяющие разрушить кислотолabile связи макромолекулы коллагена для получения биополимера на основе коллагена.

Для разрушения кислотолabile связей коллагена предлагается использовать кисломолочные композиции, включающие как молочную кислоту и ферменты, продуцируемые содержащимися в ней микроорганизмами, так и сами кисломолочные культуры.

Целью работы заключается в изучение динамической вязкости биополимеров, полученных из некондиционного кожевенного сырья с применением кисломолочной композиции и молочной кислоты на стадии кислотного растворения.

### Объекты исследования

В качестве объектов исследования служили биополимеры 1 и 2, полученные из некондиционного кожевенного сырья, прошедшего щелочно-солевую обработку с последующим растворением в различных кислотных агентах.

Биополимер 1 был получен растворением в кисломолочной композиции, полученной из вторичных продуктов молочной промышленности. Кисломолочная композиция представляет собой микробиоценоз кислототолерантных и термофильных микроорганизмов, а также их метаболитов с величиной титруемой кислотности не менее  $250^{\circ}\text{T}^3$ .

Биополимер 2 был получен растворением в 40 % молочной кислоте.

Динамическую вязкость полученных биополимеров определяли на ротационном вискозиметре Брукфильда (Brookfield RVDV-II+ Pro).

Исследуемые биополимеры гомогенизировали и отбирали по  $16\text{ см}^3$  для измерения вязкости. Шпиндель для измерения использовали SSA (SC4-29) с диапазоном вязкости от 50 до 10 000 000 сПз. Определение вязкости проводили при температуре биополимеров  $18\pm 2^{\circ}\text{C}$ .

Скорость вращения шпинделя задавали самостоятельно, но при условии, что процент закручивания пружины был не ниже 10 %, но и не выше 100 %.

Для выбора математической модели реологического поведения биополимеров применяли программы вискозиметра — Reocalc, которая автоматически пересчитывает

---

<sup>3</sup> Патент № 2715639 С1 Российская Федерация, МПК С14С 1/00, А23Ж 1/10, С07К 14/78. Способ получения биоактивного коллагенового продукта: № 2019121295: заявл. 04.07.2019; опубл. 02.03.2020 / Д.В. Шалбуев, Т.Б. Тумурова; заявитель Общество с ограниченной ответственностью "Малое инновационное предприятие "ЭКОМ" (ООО "МИП "ЭКОМ"). — EDN FXCFXR.

зависимость «скорость сдвига — напряжение сдвига» и предлагает на выбор модели с различным коэффициентом сходимости (CoF).

### Результаты исследований

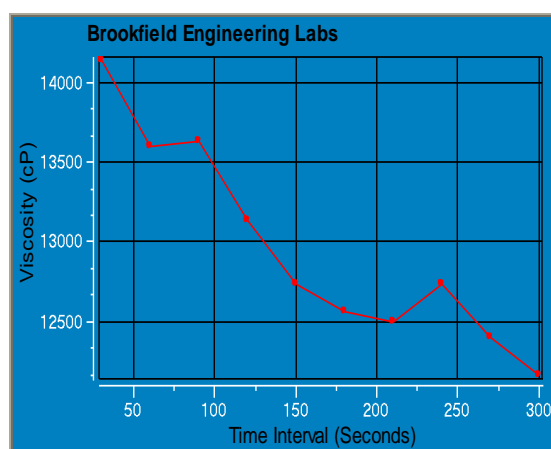
Для установления реологического типа исследуемых биополимеров 1 и 2 проводили изучение динамической вязкости в зависимости от продолжительности вращения шпинделя при постоянной скорости. Скорость вращения шпинделя составляла 30 об./мин. и продолжительность вращения 30 сек. Данные экспериментальных исследований динамической вязкости в зависимости от продолжительности вращения шпинделя представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Динамическая вязкость биополимеров  
в зависимости от продолжительности вращения шпинделя**

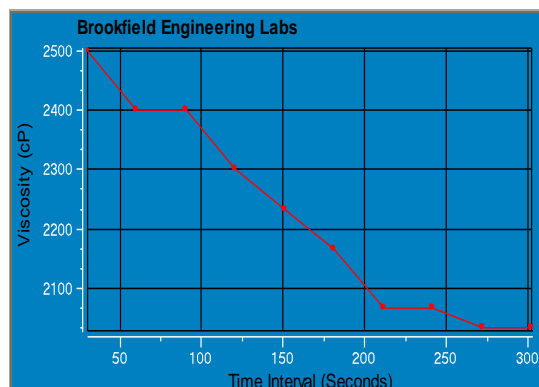
Скорость, об/мин	Скорость сдвига, 1/с	Биополимер 1			Биополимер 2		
		вязкость, сПз	степень, закручивая пружины, %	напряжение сдвига, дин/см <sup>2</sup>	вязкость, сПз	степень, закручивая пружины, %	напряжение сдвига, дин/см <sup>2</sup>
30,0	7,5	14133,3	42,4	1060,0	2500,0	17,5	437,5
30,0	7,5	13600,0	40,8	1020,0	2400,0	17,2	430,0
30,0	7,5	13633,3	40,9	1022,5	2400,0	17,2	430,0
30,0	7,5	13133,3	39,4	985,0	2300,0	16,9	422,5
30,0	7,5	12733,3	38,2	955,0	2233,3	16,7	417,5
30,0	7,5	12566,7	37,7	942,5	2166,7	16,5	412,5
30,0	7,5	12500,0	37,5	937,5	2066,7	16,2	405,0
30,0	7,5	12733,3	38,2	955,0	2066,7	16,2	405,0
30,0	7,5	12400,0	37,2	930,0	2033,3	16,1	402,5
30,0	7,5	12166,7	36,5	912,5	2033,3	16,1	402,5

По результатам таблицы 1 установлено, что динамическая вязкость по первому значению для биополимера 1 составила 14133,3 сПз, а для биополимера 2 — 2500,0 сПз. Установлено, что исследуемые биополимеры 1 и 2 относятся к неньютоновским жидкостям [8], так как наблюдается изменение вязкости при изменении скорости сдвига. В ньютоновских жидкостях скорость сдвига равна нулю. По поведению жидкости в зависимости от времени исследуемые биополимеры проявляют тиксотропные свойства, для которых характерно уменьшение вязкости в зависимости от продолжительности вращения шпинделя при постоянной скорости его вращения.



**Рисунок 2.** Изменение динамической вязкости биополимера 1 в зависимости от продолжительности вращения шпинделя

Для сравнения динамической вязкости исследуемых биополимеров выбирали первые значения вязкости, полученные на кривых «вязкость-продолжительность», представленных на рисунках 2 и 3.



**Рисунок 3.** Изменение динамической вязкости биополимера 2 в зависимости от продолжительности вращения шпинделя

Известно, что явление «тиксотропии»<sup>4</sup> основано на изменении свойств материала в зависимости от прилагаемых механических воздействий, т. е. вязкость уменьшается при наложении нагрузки (вращения шпинделя). Также «тиксотропия» характеризуется способностью системы восстанавливаться или разрушаться в зависимости от скорости сдвига.

Для дальнейшей характеристики биополимеров изучали изменение динамической вязкости в зависимости от механического воздействия (вращения шпинделя). Скорость вращения шпинделя на начальном этапе составляла 20 об./мин., затем скорость постепенно увеличивали на 10 об./мин. до 100 об./мин., а затем уменьшали, так же на 10 об./мин. и наблюдали за состоянием системы. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 2.

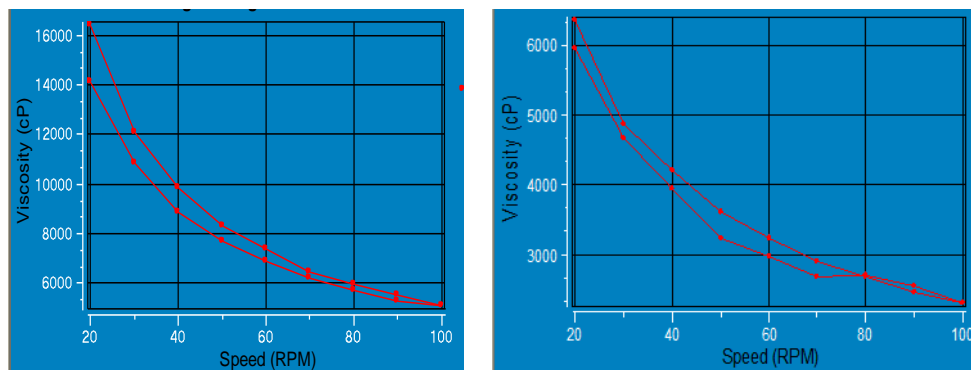
**Таблица 2**

**Изменение динамической вязкости биополимеров 1 и 2 от скорости движения шпинделя**

Скорость, об./мин.	Скорость сдвига, 1/с	Биополимер 1	Биополимер 2	Биополимер 1	Биополимер 2	Биополимер 1	Биополимер 2
		вязкость, сПз		закручивание спирали, %		напряжение сдвига, дин/см <sup>2</sup>	
20,0	5,0	16400,0	6350,0	32,8	12,7	820,0	317,5
30,0	7,5	12100,0	4866,7	36,3	14,6	907,5	365,0
40,0	10,0	9875,0	4200,0	39,5	16,8	987,5	420,0
50,0	12,5	8300,0	3600,0	41,5	18,0	1037,5	450,0
60,0	15,0	7366,7	3233,3	44,2	19,4	1105,0	485,0
70,0	17,5	6485,7	2900,0	45,4	20,3	1135,0	507,5
80,0	20,0	5975,0	2687,5	47,8	21,5	1195,0	537,5
90,0	22,5	5511,1	2466,7	49,6	22,2	1240,0	555,0
100,0	25,0	5120,0	2310,0	51,2	23,1	1280,0	577,5
90,0	22,5	5288,9	2555,6	47,6	23,0	1190,0	575,0
80,0	20,0	5737,5	2712,5	45,9	21,7	1147,5	542,5
70,0	17,5	6228,6	2685,7	43,6	18,8	1090,0	470,0
60,0	15,0	6866,7	2966,7	41,2	17,8	1030,0	445,0
50,0	12,5	7720,0	3240,0	38,6	16,2	965,0	405,0
40,0	10,0	8875,0	3950,0	35,5	15,8	887,5	395,0
30,0	7,5	10833,3	4666,7	32,5	14,0	812,5	350,0
20,0	5,0	14150,0	5950,0	28,3	11,9	707,5	297,5

<sup>4</sup> Крупенникова, В.Е. Методическое указание: Определение динамической вязкости на ротационном вискозиметре Brookfiend DV-II+ Pro / В.Е. Крупенникова, В.Д. Раднаева, Б.Б. Танганов // Улан-Удэ: ВСГТУ. 2011. 47 с.

По результатам представленных данных в таблице 2, было установлено, что при увеличении скорости вращения шпинделя от 20 об./мин. до 100 об./мин., наблюдалось уменьшение вязкости биополимера 1 с 16400,0 сПз до 5120,0 сПз, а для биополимера 2 — в диапазоне от 6350,0 до 2310,0 сПз. Таким образом, у биополимера 1 при увеличении скорости вращения шпинделя до 100 об./мин. значительно снижается вязкость в среднем в 3,2 раза, в биополимере 2 снижение вязкости составило в среднем в 2,7 раза.



Биополимер 1

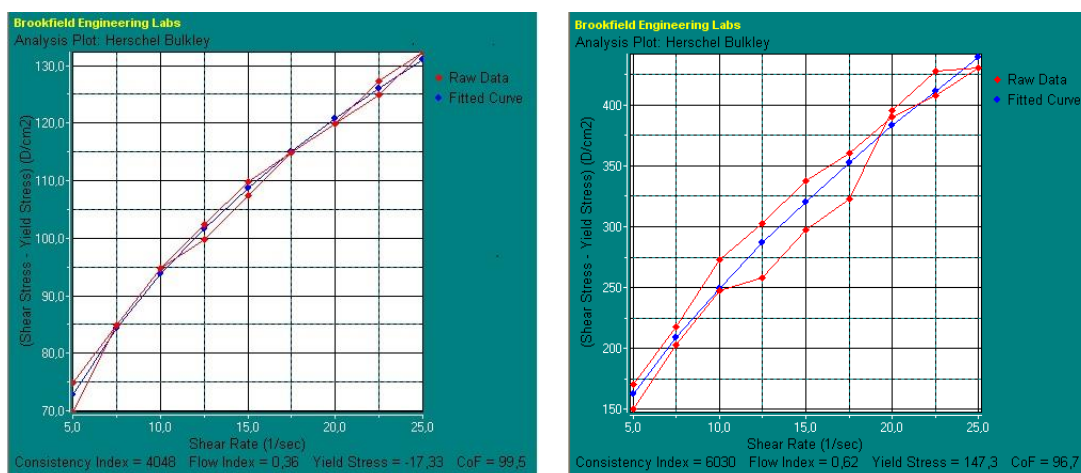
Биополимер 2

**Рисунок 4.** Изменение динамической вязкости в зависимости от скорости вращения шпинделя

По результатам рисунка 4 было отмечено, что при увеличении скорости вращения шпинделя и постепенному ее уменьшению вязкость при увеличении скорости сдвига больше, чем вязкость при той же скорости в обратном направлении и представляет собой «петлю гистерезиса» [9]. По данным «петли гистерезиса», было установлено, что у биополимера 1 нисходящая кривая практически идентична восходящей кривой, что свидетельствовало о восстановлении структуры биополимера практически без запаздывания в отличие от биополимера 2. Нисходящая кривая биополимера 2 имела незначительные отличия от восходящей кривой, что свидетельствовало о восстановлении структуры с запаздыванием.

По результатам математического анализа, проведенного в программе Reocalc V 3.2, поставляемой с вискозиметром Brookfield RVDV-II+ Pro были выбраны модели коэффициент сходимости которых был приближен с 100 % (CoF = 100).

Среди моделей, предлагаемых программой для описания биополимера 1 и биополимера 2 по значению коэффициента сходимости были выбраны модели, представленные на рисунках 5 и 6.



Биополимер 1

Биополимер 2

**Рисунок 5.** Математическая модель Herschel-Bulkley (Хершель — Балклей)

Модель Хершель-Балклей представляет собой обобщенную модель неньютоновских тел, которая зависит от 3 параметров, таких как индекс консистенции (Consistency index), индекс течения (Flow index) и предельное напряжение сдвига (Yield stress). Напряжение сдвига количественно оценивает напряжение, которое испытывает жидкость перед тем как начинает течь, а индекс течения определяет степень разрушения структуры, так как жидкость становится менее вязкой при наложении нагрузки. Степень сходимости для биополимера 1 составляет 99,5 %, индекс течения 0,36, а для биополимера 2 — 96,7 % и 0,62 соответственно.

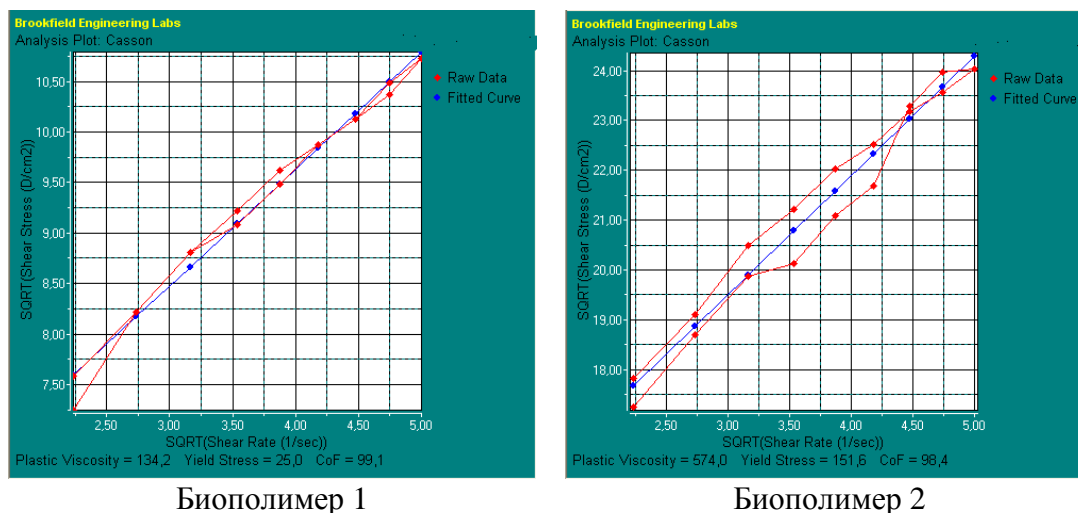


Рисунок 6. Математическая модель Casson (Кэссон)

Математическая модель Кэссона основана по прямолинейной зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига. В программе Reocalc V3.2 рассчитывается пластическая вязкость (Plastic viscosity) и предельное напряжение (Yield stress). Для биополимера 1 характерна пластическая вязкость — 134,2 сПз и предельное напряжение — 25,0 Дин/см<sup>2</sup> при коэффициенте сходимости 99,1 %, а для биополимера 2 — пластическая вязкость 574,0 сПз, предельное напряжение — 151,6 Дин/см<sup>2</sup> и коэффициент сходимости 98,4 %. Данная модель хорошо характеризует псевдопластичные материалы. Псевдопластичные или разжижающиеся под действием напряжения сдвига жидкости могут быть представлены растворами больших полимерных молекул.

### Выводы

Биополимер 1, полученный в результате растворения некондиционного кожевенного сырья в кисломолочной композиции, представлял собой продукт с динамической вязкостью 14133,3 сПз в сравнении с биополимером 2, полученным растворением в молочной кислоте, динамическая вязкость которого составила 2500 сПз. Установлено, что полученные биополимеры относятся к неньютоновским жидкостям и проявляют тиксотропные свойства, которые характеризуются уменьшением вязкости в зависимости от продолжительности вращения шпинделя при постоянной нагрузке (скорости вращения шпинделя). Биополимеры способны восстанавливать свою структуру при увеличении скорости вращения шпинделя и при ее уменьшении.

Таким образом, применение кисломолочной композиции в качестве кислотного агента позволяет получить биополимер с высокой вязкостью, который способен восстанавливать свою структуру при наложении и снятии нагрузки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Chojnacka, K. Progressing sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy / K. Chojnacka, D. Skrzypczak, K. Mikula, A. Witek-Krowiak, [et all] // Journal of Cleaner Production. — 2021. — V. 313. doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127902.
2. Guan, Y. Pyrolysis Kinetics Behavior of Solid Leather Wastes / Y. Guan, Ch. Liu, Q. Peng, [et all] // Waste Management. — 2019. — V. 100. — P. 122–127.
3. Кузнецов, Е.А. Использование коллагенсодержащих отходов кожевенного производства для получения композиционных материалов / Е.А. Кузнецов, Л.В. Моисеева // Дизайн и технологии. — 2013. — № 34(76). — С. 51–55. — EDN TCTJCN.
4. Masilamani, D. Extraction of collagen from raw trimming wastes of tannery: a waste to wealth approach / D. Masilamani, B. Madhan, G. Shanmugam, S. Palanivel, B. Narayan // Journal of Cleaner Production. — 2016. — V. 113. P. 338–344. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.11.087>.
5. M.C. Gómez-Guillén. Functional and Bioactive Properties of Collagen and Gelatin from Alternative Sources: A review / M.C. Gómez-Guillén, B. Giménez, M.E. López-Caballero, M.P. Montero // Food Hydrocolloids. — 2011. V. 25. I. 8. P. 1813–1827.
6. H. Hong. Amylase Enhances Production of Low Molecular Weight Collagen Peptides from the Skin of Spent Hen, Bovine, Porcine and Tilapia / H. Hong, H. Fan, B.C. Roy, J. Wu. // Food Chemistry. — 2021. V. 352. 129355.
7. Mocan, E. Aspects of Collagen Isolation Procedure / Mocan, E., Tagadiuc, O., Nacu, V. // Curierul Medical. — 2011. T. 2. I. 320. p. 3–5.
8. Жаргалова, У.С. Исследование реологических свойств дисперсий коллагена / У.С. Жаргалова, Д.В. Шалбуев // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование: материалы XI международной научно-практической конференции, Улан-Удэ, 09–13 ноября 2015 года. — Улан-Удэ: Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, 2015. — С. 153–158. — EDN VTLUKX.
9. Локарев, А.В. Разработка и реологические исследования мазей с комплексным экстрактом из ЛРС / А.В. Локарев, М.А. Огай, А.И. Сливкин, А.С. Беленова // Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2019. — № 2. — С. 92–101.



**Shalbuev Dmitriy Valer'evich**

East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia  
E-mail: shalbuevd@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0077-9977>

**Tumurova Tuyana Bulatovna**

East Siberia State University of Technology and Management, Ulan-Ude, Russia  
E-mail: tumurova\_t@mail.ru  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2371-5549>

## **Study of the dynamic viscosity of biopolymers obtained from substandard leather raw materials**

**Abstract.** The influence of the method of destruction of acid-labile bonds of a collagen macromolecule on the value of the dynamic viscosity of a biopolymer obtained from substandard leather raw materials has been studied. It has been shown that the use of a fermented milk composition as an acidic agent makes it possible to obtain a biopolymer with the maximum preservation of peptide bonds, which is confirmed by a higher dynamic viscosity compared to biopolymer 2, for which lactic acid was used. Based on the results of the studies, it was found that biopolymers 1 and 2 belong to non-Newtonian fluids and exhibit thixotropic properties, which are characterized by a decrease in dynamic viscosity depending on the duration of the spindle rotation. The dynamic viscosity of biopolymer 1 was 14133.3 cPs, and that of biopolymer 2 — 2500 cPs.

**Keywords:** recycling; leather raw materials; fermented milk composition; lactic acid; dynamic viscosity