

УДК 678.4.06

ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ ПРО БУДОВУ ШКІРИ – ОСНОВА РОЗРОБКИ ЇЇ СТРУКТУРНО-МЕХАНІЧНОЇ МОДЕЛІ

В.В. КОСТРИЦЬКИЙ, Л.Ф. АРТЕМЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

М.Є. СКИБА, Г.В. СКИБА

Хмельницький національний університет

СТРУКТУРНО-ВОЛОКНИСТА БУДОВА ШКІРИ

Повідомлення 1

Викладено першу частину аналітичного огляду результатів досліджень основних параметрів структурно-волоконної будови шкіри, що визначають, як змінюються властивості волокон шкіри під впливом окремих процесів виробництва

Для розволокнення відходів натуральної шкіри в основному використовується універсальне технологічне обладнання, запозичене із інших галузей промисловості і технологічно не пристосоване безпосередньо для розволокнення шкіри, наслідком чого є невисока якість та продуктивність процесу розволокнення. У зв'язку з цим, набуває особливої актуальності розробка обладнання для розволокнення відходів натуральної шкіри на основі теоретичного обґрунтування найбільш раціональних параметрів технологічних процесів.

Постановка завдання

Оптимізувати параметри технологічного процесу розволокнення шкіри неможливо без розробки єдиного модельного підходу, який би дозволив відслідковувати направлені зміни внутрішньої структури шкіри, що обумовлюються її розволокненням при різних напружено-деформованих станах внаслідок спрямованих на неї дій на всіх стадіях технологічного процесу. Перш ніж перейти до викладу питань, пов'язаних із моделюванням структурно-волоконної будови шкіри, необхідно зупинитись на загальних питаннях її будови і мікроструктури. Останні дають можливість встановити, як змінюються властивості волокон шкіри під впливом окремих процесів виробництва, і їх зв'язок із властивостями готової продукції.

Результати та їх обговорення

Як зазначається у дослідженнях [1...3], у виробленій шкірі зберігається природна волоконна структура, властива шкірі тварини. У шкірі тварини розрізняють три шари (рис. 1) [3]: 1) порівняно тонкий верхній клітинний шар – епідерміс; 2) найбільш товстий щільноволокнистий шар – дерма; 3) пористо-волоконний шар, який зв'язує шкіру з тілом тварини, і має назву – підшкірна клітковина.

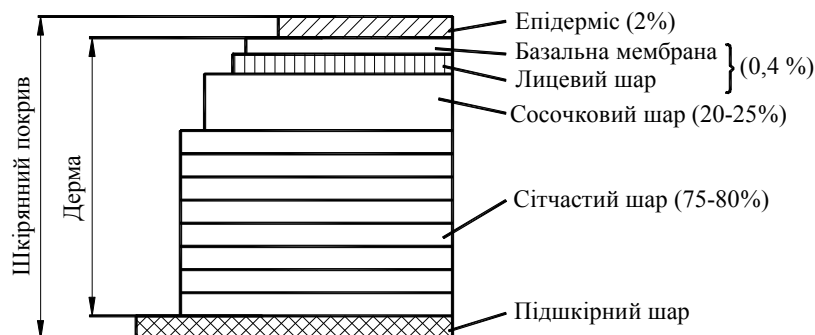


Рис.1. Схема шарів у дермі великої рогатої худоби

У процесі шкіряного виробництва епідерміс, волосся, сальні і потові залози, а також підшкірну клітковину повністю видаляють. Готова шкіра являє собою тільки середній шар шкіри – дерму, оброблену відповідним чином. Основним гістологічним елементом дерми є фібрили, які являють собою найтонші нитки діаметром до 0,5 мкм. Фібрили утворюють волокна. У волокні може міститись до 10000 фібрил. Волокна, у свою чергу, з'єднуються в пучки, що мають вигляд тяжів чи стрічок, які переплітаються між собою у всіх напрямках і утворюють тканину дерми. Порівнювати розміри структурних елементів тканини дерми можна за їх поперечними розмірами [4, 5]: пучок – 50...100 мкм; волокно – 20...40 мкм; волоконце – 2 мкм; фібрила 0,5 мкм. Основною складовою частиною волокон дерми є білок – колаген. Поряд із колагеновими волокнами дерма містить також еластинові і ретикулінові волокна. Еластинові волокна розташовані в різних напрямках і створюють сітку, що служить каркасом для різних структурних елементів. Ретикулінові волокна у верхній частині дерми також утворюють густу сітку. Переплітаючись, пучки колагенових волокон утворюють тканину, у якій в'язь пучків колагенових волокон змінюється залежно від виду тварини, а у тварин того самого виду – залежно від топографічної ділянки шкіри. При переході від проміжних рівнів утворення колагену шкіряного покриву до завершального – дерми – втрачається принцип паралельності пакування структурних елементів (поліпептидів, молекул, субфібрил, мікрофібрил, фібрил, первинних і вторинних волокон). В межах дерми волокна переплітаються в різних напрямках, утворюючи сітку. Розмір проміжків між волокнами колагену дерми був визначений параметричним методом [6...9]. Так було встановлено, що середній діаметр пор у дермі великої рогатої худоби дорівнює 5 мкм, тобто майже в 10 разів менший, ніж діаметр вторинних волокон. Для характеристики міжволоконних проміжків дерми, а також продуктів її переробки в шкіряному виробництві, крім показників пористості, використовуються значення: об'ємної щільності, тобто співвідношення сумарного об'єму дерми (що включає міжволоконні проміжки) і її маси, об'ємного виходу, тобто об'єму дерми, в якому міститься 100 г колагену (табл.1) [10, 11].

Таблиця 1. **Пористість, об'ємна щільність і об'ємний вихід повітряно-сухої дерми (вологість 15%, щільність, за винятком об'єму пор, 1,35 г/см³)**

Пористість	Об'ємна щільність, г/см ³	Об'ємний вихід, см ³ /100 г
20	1,08	88,90
40	0,81	123,45
60	0,54	176,00
80	0,27	370,35

За допомогою оптичного мікроскопа на розрізах дерми можна помітити вторинні волокна, розташовані в площині перетину під різними кутами до поверхні дерми (рис. 2) [12].

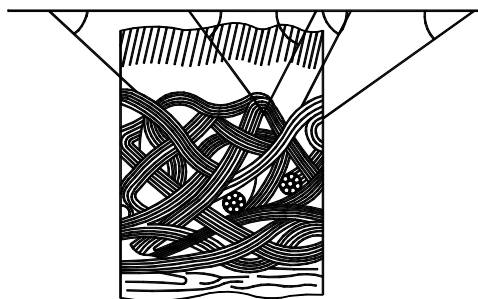


Рис. 2. **Схема розташування вторинних волокон у дермі**

Шляхом виміру кута нахилу великого числа вторинних волокон можна розрахувати його середнє значення, що залежить від топографічної ділянки шкірного покриву. Найбільший середній кут нахилу волокон має дерма на ділянці спини (близько 50°), найменший – на ділянці черевної порожнини (близько 17°). Між собою вторинні колагенові волокна дерми в площині її розрізу утворюють ромбічні фігури [9]. Складається враження, що волокна усередині дерми утворюють сітку спіралей, ромбів на зразок ниток у штучних нетканих матеріалах [11...14]. Сторони ромбів, що виявляються в розрізах дерми, – це проекції витків спіралей, частиною яких є ці волокна [15]. Необхідно завжди враховувати можливість коливань наведених значень показників структури дерми шкіри великої рогатої худоби. Зокрема, її густина у різних шарах шкірного покриву і на різних топографічних ділянках неоднакова (рис. 3) [16].

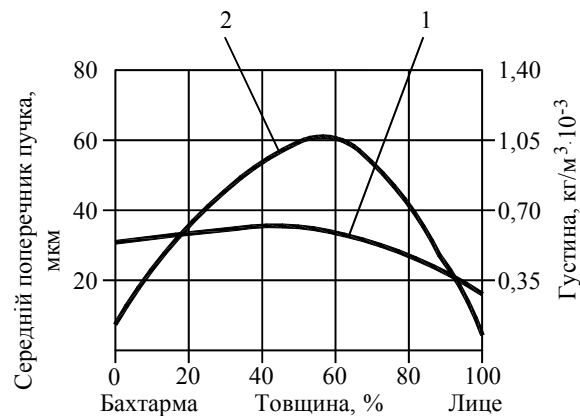


Рис. 3. Густина (1) і перетин волокон (2) у шарах дерми великої рогатої худоби

У сосочковому шарі дерми шкіри великої рогатої худоби вторинні волокна в два рази тонші, ніж у сітчастому, і дуже щільно прилягають одне до одного. Ще тонші елементи структури розташовані в шарах, що контактують з епідермісом [17...19], у яких фібрили не об'єднані у волокна. У дермі шкіри вівці на частку сосочкового шару припадає до 66% її товщини, а у шкірному покриві кіз ця частка складає 33...50%. У дермі шкір свиней розмежувати сосочковий і сітчастий шари неможливо. Ще однією особливістю дерми шкіри свині є сильна розгалуженість вторинних волокон. Товщина епідермісу шкірного покриву свиней досягає 5%, у той час, як у великої рогатої худоби, овець, кіз і коней вона не перевищує 2% [16].

Колаген шкіри можна розглядати як складний композит волокнистої будови на всіх рівнях його структури. Розгляд рівнів структури колагену шкіри варто почати з молекулярного рівня і йти до більш крупних структур [20]. Колаген – це волокнистий білок, що містить гліцин, пролін і оксипролін як основні компоненти, й інші амінокислоти, представлені в пропорціях, які змінюються. Ланцюги мають однорідну довжину – 290 нм. Три таких ланцюги утворюють потрійний спіральний елемент, що має назву тропоколаген (рис. 4, а). Як зазначається в дослідженнях [21, 22], п'ять таких тропоколагенових елементів утворюють мікрофібрилу (рис. 4, б). Ці елементи розташовані уступами по поздовжній осі мікрофібрили на ділянці фіксованої довжини (близько 1/4 довжини молекули). Припускається, що такий уступ разом із відстанню між кінцями наступних за ним тропоколагенів відповідає за характерний період структури з кроком 65 нм, видимий як в електронному мікроскопі, так і при малокутовій дифракції. Припускається також, що п'ять тропоколагенів сплітаються у витягнуту потрійну спіраль [23]. Мікрофібрили укладені в тетрагональні або гексагональні ґратки, які мають період (3,6...3,8) нм (рис. 4, г). Вони утворюють відомий волокнистий елемент колагену – колагенову фібрилу (рис. 4, д), що має період структури 65 нм і видимий в електронному мікроскопі.

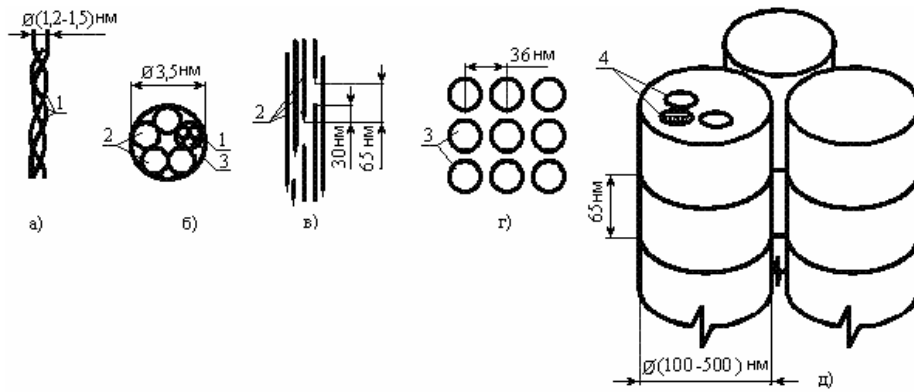


Рис. 4. Схема структурних рівнів колагену, починаючи з молекулярного рівня:
a – потрійна спіраль тропоколагену; *б* – поперечний переріз мікрофібрили; *в* – поздовжній перетин мікрофібрили; *г* – тетрагональне пакування мікрофібрил; *д* – колагенові фібрили.
 1 – пептидні ланцюги; 2 – тропоколаген; 3 – мікрофібрила; 4 – окрема субфібрила, утворена ґраткою мікрофібрил

Діаметр цих фібрил у зрілому віці тварини коливається в межах 100...500 нм. Переривчасті лінії на рис. 4, д – місця можливих періодичних з'єднань. Є ряд вказівок на те, що фібрили можуть не бути гомогенними по всьому їх поперечному перерізу. Доказом цьому служить характер забарвлення міжфібрилярної вуглеводної матриці [24], видимий в електронний мікроскоп. Посилання на субфібрилярну область з'явилися і в інших роботах [25, 26]. При розгляді мікроснімків сильно деформованих волокон видно розщеплення фібрил на окремі субфібрили – волокнисті елементи діаметром 15 нм (рис. 4, д). Колагенові фібрили оточені міжфібрилярною матрицею, яка складається в основному з мукополісахаридів і меншою мірою – зі структурних глікопротеїнів, при цьому встановлено, що ця структура розповсюджується в ширину, утворюючи елементи колагену діаметром у кілька сотень мікрометрів [27, 28]. Ці елементи, з'єднуючись із пружними волокнами і фіброобластями, утворюють макроскопічний елемент шкіри. Елемент колагену із гладкою зовнішньою поверхнею представлений на рис. 5, а.

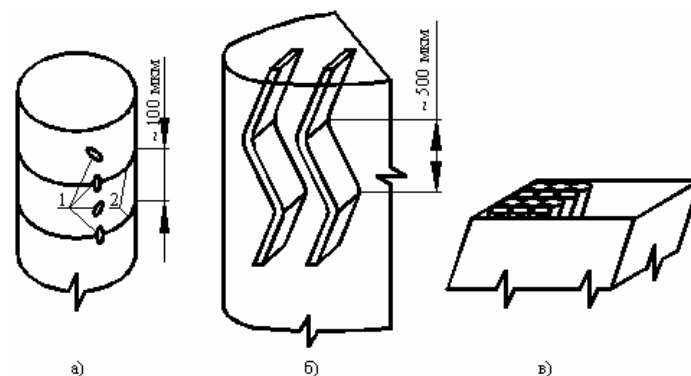


Рис. 5. Схема структури колагенового волокна на макроскопічному рівні:
a – елемент колагенового волокна; *б* – розташування плоских гофрованих стрічок в елементі волокна; *в* – модель перерізу стрічки, що складається з колагенових фібрил.
 1 – оптичні індикатриси, 2 – смуги загасання

Поперечний переріз такого колагену не є круглим – співвідношення його головних діаметрів лежить у межах 0,5...1,0. Ця форма ближча еліпсоїдального (сплющеного) циліндра, ніж до такої, яку можна було б назвати стрічкою. Діаметр змінюється від 100 до 500 мкм. При відповідній орієнтації елемент, розглянутий у поляризованому світлі [29], показує періодично загасаючі смуги з періодом близько 100 мкм уздовж волокон. Ця смугастість зумовлена періодичністю зміни орієнтації елемента подвійної променезаломлюваності (рис. 5, а). В експериментах [26] встановлено, що зазначені оптичні ефекти характерні для структури малих пучків фібрил. При розгляді зрізів колагену в поляризованому світлі видно, що всі стрічки гофруються у фазі, причому площини стрічок паралельні по всій товщині шкіри (рис. 5, б). На сьогодні розміри поперечного перерізу цих стрічок точно не визначені. Вважається, що вони змінюються від 2–3 до декількох десятків мікрометрів. Великі елементи розщеплюються на більш дрібні доти, доки не залишиться найменший елемент із помітною стрічковою структурою (рис. 5, в). Цей стан відповідає структурі колагенових фібрил, зображеній на рис. 4, д. Характер взаємовідносин структурних рівнів залежить від механічної поведінки всієї системи. Більші елементи структури мають властивості тканини в цілому. Розтяг в області малих деформацій приводить до оборотного зняття періодичності і відповідного розпрямлення складок. Як вказувалося раніше, діаметр елемента, що несе навантаження, не може бути вимірний на макроскопічному зразку [26,29]. Для відповідності експериментальним даним потрібно, щоб він знаходився в межах розмірів колагенових фібрил (рис. 4, д).

Механічна поведінка, очевидно, віддзеркалює взаємозв'язок різних елементів [30]. При визначенні структурного рівня елементів, які з'єднуються, варто враховувати, що може відбутися і подальше розщеплення елементів на більш дрібні – залежно від того, знаходиться колаген шкіри в стані росту (до одержання шкіри) чи в стані старіння (після одержання шкіри). Після досягнення колагеном зрілості модуль його елементів надалі не змінюється; збільшення ж міцності можна віднести на рахунок можливих зв'язків між фібрилами: оскільки великі деформації викликають течію і руйнування, що включають ковзання сусідніх елементів, то зв'язки, які з'єднують ковзні елементи, створюють необхідне зміцнення. У молодому шкірному покриві фібрили в матриці не дотикаються одна до одної, у зрілому – починають дотикатися, а потім, можливо, відбувається їх зрощення [31]. В останньому випадку ефективний діаметр фібрил є збільшеним, і між фібрилами може виникати прямий хімічний зв'язок. Незважаючи на те, що фібрили розділені міжфібрилярною матрицею, між ними може існувати і прямий механічний зв'язок (рис. 4, д). На знімках, отриманих за допомогою електронного мікроскопа помітна погодженість внутрішньої будови фібрил [31, 32], що дозволяє висунути припущення про подібний характер смугастості [26, 33]. Ниткоподібні структури, що розгалужуються і з'єднують групи фібрил на великих відстанях, описані в [34].

Таким чином при розробці структурно-механічної моделі колагену шкіри потрібно враховувати також неколагенові компоненти. Встановлено, що з фібрилами зв'язані мукополісахариди і, меншою мірою, глікопротеїни [24, 31]. Вони утворюють матрицю, що оточує фібрили. Однак мукополісахариди і глікопротеїни можуть бути і на інших структурних рівнях. Так, у [24] зазначено, що переважно мукополісахариди знаходяться між мікрофібрилами, утворюючи міжфібрилярний простір.

Використання поляризаційної оптики показало, що періодично загасаючі смуги в структурі колагену зумовлені наявністю гофрованих елементів [29].

При розтягу волокон колагену ця «смугастість» поступово зникає. Аналіз деформативних властивостей колагену показав, що навантаження в основному несе волокно, діаметр якого на кілька порядків менший, ніж у волокна, видимого в оптичному мікроскопі ($d \geq 2$ мкм). Найкраща модель, що описує випрямлення складок, оснований на ідеї розтягу складки з жорсткими шарнірами. Ця модель передбачає існування основного несучого навантаження елемента, діаметр якого збільшується з віком від 100 до 500 нм. Поведінка матеріалу при високій швидкості деформування вказує на те, що фібрили, які несуть навантаження, самі є волокнистими композитами і при руйнуванні розщеплюються на менші елементи [35].

При побудові структурно-механічної моделі волокнистої будови шкіри необхідно враховувати взаємозв'язок між різними структурними рівнями волокон колагену, зокрема, взаємодію окремих компонентів волокон. Для задовільного моделювання напружено-деформованої поведінки колагену необхідно визначити роль фібрил із діаметром, меншим, ніж видимі в оптичному мікроскопі ($d \geq 2$ мкм) [29]. Існування таких волокон підтверджується електронними мікрознімками окремих частин [31]. Одна частина зразків досліджувалася до навантаження, а інша – після циклічного деформування або руйнування.

У поперечному перерізі недеформованих колагенових фібрил видно пофарбовані ділянки розміром 3,0...3,5 нм, які ідентифікуються як окремі мікрофібрили [36]. У тварин будь-якого віку, за винятком новонароджених, фібрили в товщі шкіри розташовані доволі регулярно. При цьому розподілі менші фібрили заповнюють порожнини між більшими, створюючи міжфібрилярну матрицю з високим об'ємним вмістом фібрил. Тісне сусідство фібрил, очевидно, приводить до їх зрощення або проростання одна в одну. Діаметри фібрил мають таку ж величину, що і волокно, передбачене моделлю випрямлення складки, тобто основний елемент колагену, який несе навантаження [29].

Коли структура шкіри піддається механічному впливу, то утворення порожнин і подальше розщеплення фібрил міжфібрилярного простору, на думку авторів [29], являють собою головний і загальний механізм деформування. Розщеплення фібрил підсилюється зі збільшенням механічного впливу. Спочатку в окремих фібрилах виникають випадкові порожнини, при подальшому зростанні механічного впливу порожнини поширюються по усій фібрилі. До моменту руйнування фібрила повністю розпадається на субфібрили діаметром близько 15 нм, кожна з яких містить кілька ділянок розміром 3,5 нм. Поздовжній розріз розщепленої фібрили показує, що субфібрили діаметром 15 нм є окремими поздовжніми елементами з нестабільною довжиною. Характерна періодичність (65 нм), видима в недеформованих колагенових фібрилах, у субфібрилах відсутня, що вказує на деформування, яке відбувається в цих елементах.

Головним віковим ефектом є зміна кількості розщеплень, що відбуваються до руйнування. Воно найбільш високе в молодому віці колагену (1,5 місяця), а зі старінням зменшується. Оскільки розщеплення фібрил – основний механізм руйнування в будь-якому віці, то запропонований механізм зміни кількості розщеплень може виявитися результатом збільшення зчеплення між субфібрилами і мікрофібрилами.

Це узгоджується з гіпотезою старіння, оснований на факті збільшення щільності поперечних зв'язків на таких структурних рівнях, де ці зв'язки можуть ефективно зменшувати можливість ковзання між субфібрилами і мікрофібрилами.

Як було відзначено, кристалічні інтерференції на рентгенограмі колагену дозволили встановити, що частка кристалічних зон залежить від вмісту в поліпептидах колагену залишків амінокислот (пролину й оксіпролину).

Про ступінь кристалічності структури можна казати, визначаючи інтенсивність інтерференції на рентгенограмах і напівширини рефлексів табл. 2 [37, 38].

Таблиця 2. Кристалічність тропоколагену з різним вмістом амінокислотних залишків

Тропоколаген	Вміст амінокислотних залишків у поліпептиді	Частка кристалічної фази, %
Дерма ссавця	214	35
Дерма щуки	189	30
Дерма тріски	155	26

На початкових стадіях вивчення надмолекулярних агрегатів об'єктом досліджень був тільки один рівень ультраструктури – фібрилярний. Тонші нитки, що утворюються при розщепленні фібрил під дією ферментів і деяких хімічних сполук, розглядалися як випадкові пакети молекул різного діаметра. У результаті подальших експериментів було встановлено існування структурних додаткових протофібрилярних рівнів [9]. Аналіз просторових структур, побудованих на основі принципу зсуву, привів до виділення ще одного додаткового рівня ультраструктури колагену – мікрофібрилярного. У перерізі фібрил розташовано п'ять молекул колагену, що, залежно від вологості, утворюють порожній циліндр, діаметром 3...5 нм [39]. Схема таких циліндричних мікрофібрил колагену показана на рис. 6.

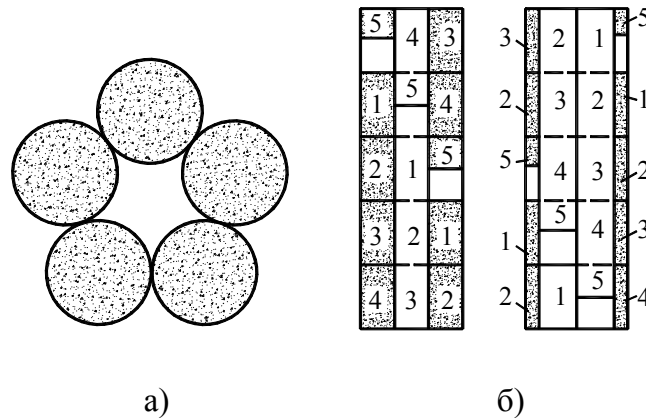


Рис. 6. Схема мікрофібрили колагену:
а – поперечний переріз; б – поздовжній переріз

Запропонована й інша, споріднена, схема мікрофібрил, що мають в перерізі чотири молекули колагену [40]. Експериментальним підтвердженням того, що фібрили колагену є агрегатами мікрофібрил однакового діаметра, є електронні мікрофотографії негативно контрастованих препаратів, на яких при великому збільшенні це чітко простежується. Вагомим доказом трубчастого характеру мікро фібрил (рис. 6, б) можуть бути дані щодо щільності волокнистого колагену, а також желатину колагеноподібної конформації [9].

При дослідженні препаратів колагену і желатину в повітряно-сухому стані чи після підсушування без спеціальних запобіжних заходів виявляється, що щільність їх зазвичай не перевищує

1,4 г/см³, що відповідає питомому об'єму 0,71 см³/г. Ця величина значно вища, ніж атомарний об'єм тих же білків, який не перевищує 0,5 см³/г.

Це свідчить про те, що в колагені принцип щільного пакування атомів у кристалічній структурі не витримується. Ретельно обезводнені препарати колагену, а також колагеноподібного желатину, мають щільність близько 2,0 г/см³.

Наведені вище експериментальні дані та міркування можна використати для обґрунтування схеми самоскладання мікрофібрил, що підпорядковується інакшим закономірностям, ніж упорядкована агрегація протофібрил. Найбільш обґрунтованим можна визнати механізм фібрилоутворення, запропонований у [41]. Дуже істотним доповненням до запропонованого механізму є включення до схеми фібрилоутворення молекул колагену двох структурних проміжних рівнів – протофібрилярного і мікрофібрилярного. Виміри електронно-мікроскопічних зображень ниток у товщі негативно пофарбованих фібрил свідчать про те, що вони мають діаметр 3...4 нм, що відповідає діаметру мікрофібрил. У зв'язку з цим є всі підстави використати ідею роботи [41] для розгляду процесу об'єднання мікрофібрил у фібрили. За цією схемою в мікрофібрилах колагену, що помилково ототожнюються з молекулами білка, чергуються ділянки аутогезії суміжних елементів структур і проміжні ділянки. Це чергування ділянок аутогезії і проміжних ділянок повністю узгоджується зі схемою мікрофібрил, за якою кожен період D містить ділянки зрощення. У їх перерізі розташовано п'ять протофібрил, потовщених шаром глікозаміногліканів (ГАГ), і проміжні ділянки, що складаються тільки з чотирьох молекулярних ниток, на поверхні яких менше вуглеводів.

Можливі різновиди взаємодії між мікрофібрилами, що приводять до виникнення агрегатів наступного надмолекулярного, а саме фібрилярного рівня: а) орієнтована, багат шарова адсорбція на фазовій границі; б) самоскладання в міжструктурній рідині, тобто при відсутності контакту з фазовою границею, що виникла попередньо; в) фібрилоутворення в драгках.

Висновки

Таким чином при аналітичному обґрунтуванні структурно-механічної моделі волокнистої будови шкіри повинно бути враховано, що:

- основною складовою частиною волокон дерми є білок – колаген;
- поряд із колагеновими волокнами дерма містить також еластинові і ретикулінові волокна;
- еластинові волокна розташовані в різних напрямках і створюють сітку, що служить каркасом для різних структурних елементів;
- ретикулінові волокна у верхній частині дерми також утворюють густу сітку;
- переплітаючись, пучки колагенових волокон утворюють тканину, у якій в'язь пучків колагенових волокон змінюється залежно від виду тварини, а у тварин того самого виду – залежно від топографічної ділянки шкіри;
- колаген шкіри можна розглядати як складний композит волокнистої будови на всіх рівнях його структури;
- аналіз просторових структур, побудованих на основі принципу зсуву, привів до виділення ще одного додаткового рівня ультраструктури колагену – мікрофібрилярного;
- при розробці структурно-механічної моделі шкіри потрібно враховувати також неколагенові компоненти, що утворюють міжволоконний простір, або міжфібрилярну матрицю, яка складається в

основному з мукополісахаридів і меншою мірою – зі структурних глікопротеїнів, при цьому встановлено, що ця структура розповсюджується в ширину, утворюючи елементи колагену діаметром у кілька сотень мікрометрів;

– характер взаємовідносин структурних рівнів залежить від механічної поведінки всієї системи.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Чернов Н.В. Технология кожи, ч. 1.– М.: Гизлегпром, 1937.– 437 с.
2. Grassmann W. Structure of a leather and allocation from it collagen //Handbuch der Gerbereichemie Wien, Springer.– 1944.– Vol. 1, part. 1.– p. 36 – 40.
3. Михайлов А.Н. Коллоидная химия танидов. – М.: Гизлегпром, 1935. – 158 с.
4. Румянцев А. В. Микроструктура кожи и методы ее микроскопического исследования. – М.: Гизлегпром, 1934. – 218 с.
5. Чернов Н.В. Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых структур и материалов. – Рига.: Зинатне, 1969.– 530 с.
6. Тричис В.А. Исследование структурных уровней коллагена дермы Кожевенно-обувная промышленность.– 1976.– № 6.– с. 13– 17.
7. Зельдина А.Е. Исследование пористости материала дермы // Технология легкой промышленности. Известия вузов, 1973.– № 3.– с. 60 – 66.
8. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки.– М., 1971. 525 с.
9. Страхов И.П., Михайлов Н.П. Химия и технология кожи и меха. - М.: Химия, 1979.– 435 с.
10. Зыбин Ю.П., Материаловедение изделий из кожи. – М.: Легкая индустрия, 1968. – 381 с.
11. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления.– М.: Гизлегпром, 1953. – 346 с.
12. Тихомиров В.В. Физико-химические основы получения нетканых материалов.– М. Легкая индустрия, 1969. – 276 с.
13. Михайлов А.Н., Шименович Б. С. Исследование физико-механических свойств натуральных кож // Механика полимеров.– 1977.– № 1.– с. 109–115.
14. Bienkiewicz K. Fizikochemia wyprawy skor. - Warszawa: W.N.T., 1977. – 218 p.
15. Зайдес А.С. Структура коллагена и ее изменения при обработках. – М.: Ростехиздат, 1960. – 342 с.
16. Stirtz T. Treatise of Collagen // Leder und Hautemarkt. – 1975.– 26 (9) .– p. 155–168.
17. Михайлов И.Н., Виноградова Е.В. Структура коллагена и ее изменения при обработке // Известия АН СССР. Сер. биологическая.– 1976.– № 2.– с. 263– 265.
18. Переработка отходов кожевенной промышленности. Под ред. М. Младака.– М., 1976. – 208 с.
19. Baer E., Gathercole L. J., Keller A. Structure hierarchies in tendon collagen: an interim summary.– Colston Papers, 1975.– vol. 26.– p. 189– 195.
20. Miller A., Wray J. S. Molecular packing in collagen // Nature.– 1971.– vol. 230.– p. 437– 439.
21. Smith I. W. Molecular pattern in native collagen // Nature.– 1968.– vol. 219.– p. 157– 158.
22. Miller A., Parry D. A. D. Structure and packing of microfibrills in collagen // J. Molec. Biol.– 1973.– vol. 75.– p. 441– 447.

23. Pease D. C., Bouteille M. The tridimensional structure of native collagenous fibrils, cytochemical evidence for a carbohydrate matrix // *J. Ultrastruct. Res.*– 1971.– vol. 35.– p. 339– 358.
24. Wassermann F. The intercellular components of connective tissue: origin, structure and interrelationship of fibers and ground substance // *Ergebn. Anat. Entwickle. Gesch.*– 1956.– Bd 35. p. 240– 333.
25. Gathercole L. I., Keller A. Light microscopic waveforms in collagenous tissues and their structural implications // *Colston Papers.*– 1975.– vol. 26.
26. Acidic structural proteins of connective tissue / Wolff, W. Fuchswans, M. Weiser, H. Furthmayr, R. Timpl. // *Eur. J. Biochem.*– 1971.– vol. 20.– p. 426– 431.
27. Anderson J. C., Jackson D. S. The isolation of glycoproteins from bovine Achilles tendon and their interaction with collagen // *Biochem. J.*– 1972.– vol. 127.– p. 179– 186.
28. Keller, E. Baer, M. Litt, R. Collagen: ultrastructure and its relation to mechanical properties as a function of aging // *Proc. Roy. Soc.*- 1972.– vol. 180.– p. 293– 315.
29. Bailey A.J. In: *Comprehensive Biochemistry.*– 1968.– vol. 26B.– p. 380; p. 408 (N. Y.).
30. Torp S., Baer E., Friedman B. Effects of age and of mechanical deformation on the ultrastructure of tendon // *Colston Papers.*– 1975.– vol. 26.– p. 223– 250.
31. Beyersdorfer K. Gegenseitige Anziehung gleicher Strukturelemente bei Kollagen-Fibrillen und Trichocysten // *Ztschr. Naturforschg.*– 1950.– Bd 6b.– p. 57– 60.
32. Myers D. B., Highton T. C., Rayns D. G. Acid mucopolysaccharides closely associated with collagen fibrils in normal human synovium // *J. Ultrastruct. Res.*– 1969.– vol. 28.– p. 203– 213.
33. Prevot J. Etude mlcroblologlqye du delainage a l'echaulfè Histologie de la peau de mouton // *Techniculr.*–1973.– №8.– p. 145–153.
34. Structure-property relationships in tendon as a function of age / Torp, R. G. C. Arridge, C. D. Armeniades, E. Baer // *Colston Papers.*– 1975.– vol. 26.– p. 197– 221.
35. Bouteille M., Pease D. C. The tridimensional structure of native collagenous fibrils, their proteinaceous filaments // *J. Ultrastruct. Res.*- 1971, vol. 35.– p. 314– 338.
36. Есипова Н.Г., Лазарев Ю.А. Взаимодей ствие между элементами тонкой структуры коллагена при нагревании // *Конформационные изменения биополимеров.* - М.: Легкая индустрия, 1973.– с. 185–191.
37. Андреева Н. С., Есипова Н. Г., Миллионова М. Л. и др. Исследования кристаллических зон структуры коллагена // *Биофизика.* – 1970.– № 15.– с. 198– 205.
38. Smith J. Structure of Elastin and Collagen // *Nature.*- 1969.– №219.– p.157– 164.
39. Guslavson K.H. Chemistry and Reactivity of Collagen. – 1984. – 349 p.
40. Cox R., Grant R., Home R. Research fibrillar structures of collagen // *Journal of the Royal Microscopic Society.*– 1967.– 87 (1).– p. 123 – 128.
41. Соколов В.К. Кожный покров млекопитающих. – М.: Химия, 1973. 412 с.

Надійшла 20.11.2008