

УДК 675:577.12.2.014

## ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОДУКТІВ ДЕСТРУКЦІЇ КОЛАГЕНВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ

П.А. ГЛУБИШ

Київський національний університет технологій та дизайну

Повідомлення 2

Дослідження залежності динамічної в'язкості від напруження зсуву продуктів  
деструкції колагеновмісних матеріалів

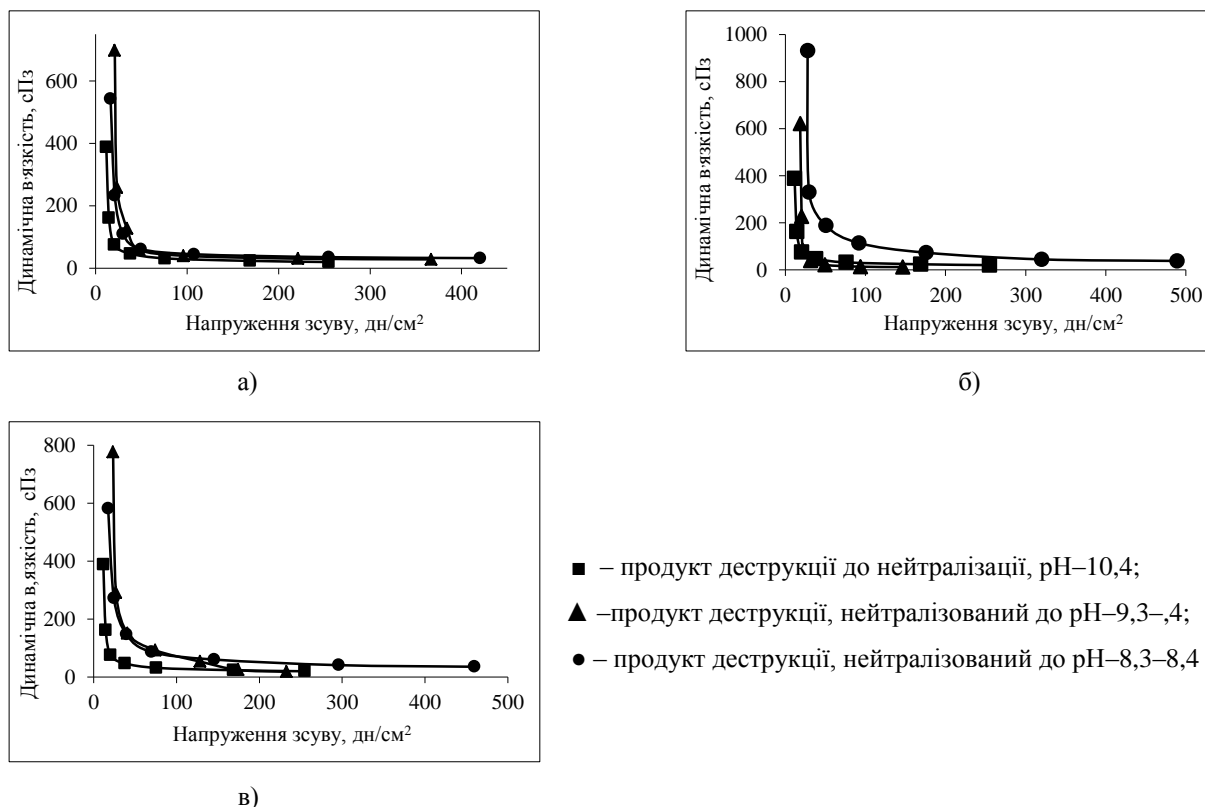
*Наведено результати досліджень впливу нейтралізуючих речовин на реологічні властивості продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів. Встановлена залежність між напруженням зсуву і в'язкістю продуктів лужної деструкції колагеновмісних матеріалів, нейтралізованих різними кислотами*

**Об'єкти та методи дослідження** описані в повідомленні 1.

Нижче викладено результати досліджень та їх обговорення.

**Результати та їх обговорення**

На рис.1 наведені залежності динамічної в'язкості від напруження зсуву продуктів деструкції, нейтралізованих різними кислотами.



**Рис.1. Залежність динамічної в'язкості продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів, нейтралізованих різними кислотами, від напруження зсуву:**

**а) сульфатною кислотою; б) фосфатною кислотою; в) метановою кислотою**

При першому ознайомленні з кривими рис. 1 можна зробити висновок, що синтезовані продукти деструкції колагеновмісних матеріалів є структурованими системами, для яких динамічна в'язкість сильно залежить від градієнта швидкості і, відповідно, від напруження зсуву.

Усі криві залежності динамічної в'язкості від напруження зсуву описуються ступеневою функцією  $y=ax^n$ , де  $a$  і  $x$  – постійні константи, які залежать від температури і властивостей певних систем.

Порівняльний аналіз даних рис. 1 показує, що криві залежності динамічної в'язкості від напруження зсуву продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів вихідних і нейтралізованих сульфатною і метановою кислотами відповідно до рН – 9,3–9,4 і 8,3–8,4 мають однаковий характер, але відрізняються тільки в основному максимальною величиною динамічної в'язкості і темпом зниження динамічної в'язкості при збільшенні напруження зсуву.

Порівняльний аналіз кривих залежності напруження зсуву від швидкості зсуву, наведених на рис. 1 (повідомлення 1) і кривих залежності в'язкості від напруження зсуву продуктів деструкції (рис.1) показує, що в'язкість цих продуктів тим більша, чим крутіша крива залежності напруження зсуву від швидкості зсуву.

Аналіз рис. 1 показує, що криві залежності динамічної в'язкості продуктів деструкції, незалежно від виду нейтралізатора і їхніх рН, мають дві ділянки.

При збільшенні напруження зсуву від 0 до  $100 \div 150$  дн/см<sup>2</sup> спостерігається стрімке зменшення динамічної в'язкості продуктів деструкції, при подальшому збільшенні напруження зсуву до 250–300 дн/см<sup>2</sup> динамічна в'язкість повільно зменшується і крива майже переходить в горизонтальну лінію, як в ньютонівських рідинах.

В табл. 1 наведені дані по динамічній в'язкості різних продуктів деструкції при постійних швидкостях зсуву.

Таблиця 1. Динамічна в'язкість продуктів деструкції при визначених значеннях швидкості зсуву

№ п/п	Вид продукту деструкції	Динамічна в'язкість(сПз) при таких швидкостях зсуву, с <sup>-1</sup>						
		3	9	27	81	243	729	1312
1	Продукт деструкції до нейтралізації, рН 10,4	388	161,7	75,4	46,7	31,14	23,15	19,43
2	Продукт деструкції, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 9,3	698,4	258,7	127,2	58,92	39,52	30,34	27,95
3	Продукт деструкції, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 8,4	543,2	232,8	109,9	61,1	44,3	35,0	32,0
4	Продукт деструкції, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 9,3	620,8	226,3	81,9	38,8	20,36	12,85	11,18
5	Продукт деструкції, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 8,3	931,2	329,8	187,5	113,5	72,3	43,9	37,3
6	Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН 9,2	776,0	291,0	150,9	92,0	52,9	23,9	17,7
7	Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН 8,4	582,0	271,6	146,6	86,2	59,9	40,6	35,04

У результаті аналізу експериментальних даних встановлено, що при прикладанні напружень зсуву найбільш стрімко зменшується динамічна в'язкість продукту деструкції колагеновмісних матеріалів до їх нейтралізації (рис.1, табл.1) при їх нейтралізації з рН 10,3 до рН 9,3–9,4 спостерігається

несуттєвий вплив напруження зсуву на динамічну в'язкість. Подальша нейтралізація продуктів деструкції до рН 8,3–8,4 призводить до збільшення їх стабільності при дії напруження зсуву.

Для всіх синтезованих нами продуктів деструкції, незалежно від їх рН і виду нейтралізатора, спостерігається різке зменшення структурної складової їхньої в'язкості, зі збільшенням градієнту швидкості, при чому ефект цей підсилюється зі збільшенням їх рН (табл. 1).

Із кривих течії видно, що в'язкість всіх продуктів деструкції з різними рН тільки в області низьких швидкостей зсуву сильно залежить від напруження зсуву ( $150\div 200$  дн/см<sup>2</sup>), при подальшому збільшенні градієнта швидкості зсуву не спостерігається різкої зміни в характері течії продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів з рН 9,3–10,4.

Одночасно слід зазначити, що зниження рН систем з 10,4 до 8,3–8,4 призводить до зростання структурної складової в'язкості і, відповідно, до утворення більш стабільних систем до дії напруження зсуву, особливо при початковій його дії.

Так, наприклад, динамічна в'язкість продукту деструкції до нейтралізації (рН-10,4) при швидкостях зсуву  $81\text{ с}^{-1}$  становить 46,7 сПз, при подальшій нейтралізації сульфатною кислотою до рН-9,3 – 58,9 сПз і до рН-8,4 – 61,1 сПз, тобто збільшується, відповідно, на 37% і 32,5%.

Як видно з рис. 1 течія продуктів деструкції з різним ступенем нейтралізації характерна для структурованих систем, тобто течія характерна для не ньютонівських рідин і має місце аномалія залежності в'язкості від напруження зсуву.

Дамо обґрунтування цим даним.

В продуктах деструкції колагеновмісних матеріалів під дією карбоксильних, амідних, аміних, гідроксильних та інших функціональних груп проявляється інтенсивна внутрішньомолекулярна і міжмолекулярна взаємодія, в результаті чого різні молекули агрегують в більш складні надмолекулярні утворення.

У звичайних умовах кількість і характер внутрішньомолекулярних і надмолекулярних структурних утворень, кількість і величина сегментів, характер їх взаємодії залежить в основному від молекулярної маси продуктів деструкції і його концентрації в розчині і визначають структурну складову його в'язкості.

Виходячи з сучасних поглядів на структуру високомолекулярних сполук і їх олігомерних утворень в результаті хімічно-теплової деструкції, різке зменшення динамічної в'язкості продуктів деструкції при незначному збільшенні напруження зсуву пояснюється орієнтацією олігомерів поліпептидів в напрямку дії зсувних напружень в потоці їх руху і, що саме головне, руйнівною дією зсувних напружень на внутрішньо- і міжмолекулярні утворення в олігомерних пептидних фрагментах.

Різке зниження в'язкості продуктів деструкції незалежно від їх рН, можна пояснити тим, що в олігомерах різної будови, які одержуємо в процесі деструкції колагеновмісних матеріалів, утворюються слабкі структуровані системи. Такі системи, як видно з рис. 1, легко руйнуються навіть при незначних прикладених напруженнях за рахунок різної швидкості руху глобул в потоці.

Аналіз даних рисунку 1 дає можливість зробити висновок, що перша частина кривих відповідає лавинному руйнуванню структурних елементів синтезованих систем, а друга нижня частина кривих – завершальному етапу руйнування структурних залишків і наближенню систем по своїм в'язкістним властивостям до ньютонівських рідин.

Лавинне руйнування міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних зв'язків в продуктах деструкції призводить до різкого зниження їх в'язкості.

Одночасно з руйнуванням структури внутрішньо- і надмолекулярних зв'язків під дією напружень зсуву проходить орієнтація утворених частинок в потоці руху рідких продуктів деструкції, що також сприяє зниженню їх в'язкості при збільшенні напружень зсуву.

На наш погляд, всі процеси, які сприяють зменшенню структурної в'язкості продуктів деструкції проходять одночасно протягом всього часу прикладання напружень, причому в кожному періоді дії напруження зсуву один з них має переваги перед іншим.

При невеликих напруженнях зсуву ( $5\text{--}20$  дн/см<sup>2</sup>) проходить орієнтація і деформація макромолекул продуктів деструкції в потоці, в подальшому, по мірі збільшення напруження зсуву з 25 до 320 дн/см<sup>2</sup>, інтенсивно руйнуються надмолекулярні структурні елементи і зменшуються сили міжмолекулярної взаємодії, що призводить до різкого зменшення в'язкості і, відповідно, до покращення текучості олігомерів. При значних зсувних напруженнях ( $250\text{--}300$  дн/см<sup>2</sup>) можливе розкриття ланцюгових молекул і їх розтягування, в результаті чого проходить віддалення сегментів один від іншого, послаблення сил взаємодії між ними і, відповідно, подальше покращення в'язко-текучих властивостей олігомерів.

Після того як під дією прикладеного напруження зсуву відбувається максимальне руйнування різних молекулярних структурних утворень і ослаблення молекулярних сил взаємодії, а також гранично можлива орієнтація макромолекул в потоці, швидкість зсуву практично не впливає на в'язкість продуктів деструкції і його течія набуває характер течії ньютонівських рідин.

Таким чином на основі детального аналізу даних рис. 1 і табл.1 і виходячи з наших передбачень можливого механізму зменшення динамічної в'язкості при збільшенні напружень зсуву, які базуються на результатах дослідження реології різних полімерів, дає можливість зробити висновок, що характер кривих течії продуктів деструкції колагенмісних матеріалів відповідає інтенсивному ослабленню сил міжмолекулярної взаємодії і лавинному руйнуванню надмолекулярних структурних утворень.

Зростання в'язкості продуктів деструкції колагенмісних матеріалів при зменшенні їх рН з 10,4 до 8,3–8,4 можна пояснити тим, що при зниженні рН створюються умови, для активації функціональних груп і їх взаємодій, завдяки чому проходить утворення нових внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних систем, що призводить до структурування продуктів деструкції.

За допомогою мікроскопічних досліджень показано, що продукти деструкції однорідні по своїй будові, що забезпечує низьку їх структурованість і покращення реологічних властивостей. Вид нейтралізатора слабо впливає на структуру продуктів деструкції.

### **Висновки**

1. Встановлено, що течія синтезованих продуктів деструкції колагенмісних матеріалів в досліджених інтервалах напруженнях зсуву  $0\text{--}500$  дин/см<sup>2</sup> характеризується аномалією в'язкості, причому зі зниженням рН продуктів деструкції з 10,4 до 8,3 динамічна в'язкість збільшується в області середніх градієнтів швидкості, при подальшому збільшенні градієнта швидкості течія продуктів деструкції наближається до течії ньютонівських рідин.

2. На основі проведених досліджень одержана аналітична залежність між напруженням зсуву, градієнтом швидкості і динамічною в'язкістю продуктів деструкції, нейтралізованими різними кислотами з різними рН (10,4–8,3).

3. На основі комплексних досліджень реологічних і структурно-механічних властивостей продуктів деструкції в залежності від способу їх одержання, рН і зсувних напружень встановлено, що для всіх синтезованих продуктів характерна аномалія в'язкості при різних напруженнях зсуву, тобто режим їх течії відповідає режиму течії структурованих не ньютонівських рідин, який описується ступеневою функцією.

4. У результаті аналізу кривих залежності напруження зсуву від швидкості зсуву і в'язкості від напруження зсуву продуктів деструкції показано, що характер кривих течії продуктів деструкції колагенвмісних матеріалів відповідає інтенсивному ослабленню сил міжмолекулярної взаємодії і лавинному руйнуванню надмолекулярних структурних утворень під дією зовнішніх напружень зсуву.

У результаті дослідження реологічних властивостей синтезованих препаратів вперше:

– одержані аналітичні залежності між динамічною в'язкістю і градієнтом швидкості при різних рН синтезованих продуктів;

– встановлено, що зниження рН синтезованих продуктів з 10,4 до 8,3–8,4 призводить до зростання структурної складової в'язкості і, відповідно, до утворення більш стабільних систем.