

УДК 675.024.72; 675.024.47

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ,
МОДИФІКОВАНОГО ОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ**

В.П. ПЛАВАН, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ, О.В. КОВТУНЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

Дослідження модифікованого колагену дерми на мезоскопічному і мікроскопічному рівнях свідчать про те, що способи органічно-мінерального дублення забезпечують формування термостабільної системи дубильних речовин в структурі колагену дерми. Застосування глутарового альдегіду і сполук фосфонію замість сполук хрому для підготовки голини до рослинно-алюмінієвого дублення уможливило отримання більш упорядкованої структури колагену дерми. Крім того, така обробка сприяє рівномірній дифузії танідів середні шари дерми, що обумовлює формування мікроструктури з рівномірним, помірно щільним розташуванням достатньо повних пучків колагенових волокон

Шкіра являє собою комплексний матеріал зі специфічними властивостями, що складається головним чином із модифікованого колагену, який демонструє чітку ієрархічну структуру від молекулярного до мікроскопічного рівнів, і хімічних речовин, введених під час переробки шкіри (дубителів, жирувальних і наповнювальних речовин, барвників тощо). Утворення додаткових поперечних зв'язків в результаті дублення шкір приводить до значних змін структури колагену дерми і супроводжується підвищенням його температури зварювання (t_{ce}). Структурування колагену призводить до зміни внутрішньої теплоємності системи, що обумовлює поглинання або виділення тепла [1]. Термічні перетворення супроводжуються зміною маси зразка.

Незважаючи на значну кількість досліджень структурно-фазових особливостей нативного колагену дерми [2], результати систематичних і комплексних досліджень модифікованого колагену дерми майже відсутні. Особливого значення набувають ці відомості для розробки нових екологічно-орієнтованих технологій дублення шкіри. В ході попередніх досліджень авторів доведено, що застосування глутарового альдегіду і сполук фосфонію для підготовки голини до дублення замість сполук хрому [3,4] не тільки дозволяє виключити токсичні сполуки хрому, але й забезпечує поліпшення властивостей шкіри.

Об'єкт і методи досліджень

Об'єктом дослідження обрані фізико-хімічні процеси структурування колагену дерми під час комбінованого дублення шкіри.

Предметом дослідження обрані структурно-фазові перетворення модифікованого колагену дерми під час комбінованого дублення за участю глутарового альдегіду, сполук фосфонію, рослинних поліфенолів різної природи і мінеральних сполук.

Для досліджень щодо структурно-фазових перетворень колагену дерми при взаємодії з хімічними реагентами різної природи на молекулярному рівні можуть застосовуватись фізико-хімічні методи з використанням спектрального обладнання – інфрачервона та мас-спектроскопія; на мезоскопічному рівні – термогравіметричний, диференціально-термічний аналіз (ТГ, ДТГ, ДТА) і диференційна скануюча калориметрія (ДСК), на мікроскопічному рівні – оптична і скануюча електронна мікроскопія (СЕМ), на макроскопічному рівні – органолептичні методи оцінки, фізико-механічний та хімічний аналіз шкіри з використанням відомих аналітичних методів.

ДТА дає можливість визначити наявність ендотермічного або екзотермічного процесу та його температурний інтервал і тепловий ефект, але не дозволяє визначити природу перетворення, а саме чи являється воно фазовим (плавлення, кристалізація тощо) або хімічною реакцією; не завжди термограма може показати відбувається перетворення в одну стадію чи має кілька проміжних [5]. Для з'ясування цього необхідні додаткові фізико-хімічні методи, насамперед ДСК, що дозволяє визначати як термодинамічні параметри речовин – теплоємність та її зміни, температуру, ентальпію й ентропію фазових переходів, енергетичні зміни різної природи, так і кінетичні характеристики процесів в умовах лінійно програмованої зміни температури [6]. За методом ДСК фіксується тепловий потік, який поглинається або виділяється зразком в одиницю часу dH/dt . При скануванні із заданою швидкістю dT/dt температура зразку лінійно збільшується або зменшується, а тепловий потік пропорційний швидкості нагрівання і теплоємності.

Динамічний ТГА проводили з використанням деріватографа Пауліка-Ердеї в інтервалі температур від 20 до 760 °С в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції. Швидкість підвищення температури складала 10 °С/хв, маса зразків –100 мг. Температурні інтервали деструкції досліджуваних зразків оцінювали виходячи з диференціальних кривих втрати маси з точністю $\pm 1^\circ\text{C}$. При цьому визначали температуру початку (T_n) і кінця (T_k) процесу деструкції, а також температуру максимальної швидкості ($T_{m.ш.}$) процесу деструкції і зміну маси зразків при цьому ($\Delta m_{T_{m.ш.}}$). По термограмах оцінювали стадії процесу деструкції досліджуваних зразків видубленого колагену і визначали температуру, при якій досягається втрата маси зразків від 1 до 80 % при нагріванні до 600 °С.

ДСК-криві знімали в інтервалі температур від 0 до 250°C при лінійному підвищенні температури 2°C/хв на скануючому мікрокалориметрі ДСК-Д, створеному у відділі теплофізики полімерів Інституту хімії високомолекулярних сполук АН України. Експериментальні криві ДСК являють собою залежності питомої теплоємності C_p (дж/г·К) від температури.

Для досліджень перетворень волокнистої структури колагену дерми внаслідок модифікації, використали метод скануючої електронної спектроскопії із застосуванням растрового електронного мікроскопа з системою енергодисперсійного мікроаналізу SEM-106I, ВАТ «СЕЛІМІ» (м. Суми, Україна). Як основні ознаки структури колагену дерми, що значною мірою визначають його технологічні і фізико-механічні властивості, виділили наступні: кут нахилу волокон колагену, щільність і закономірність (рівномірність) їх розташування, звитість пучків волокон, ступінь розщеплення пучків волокон на дрібніші структурні елементи.

Для термогравіметричних досліджень використали дві групи зразків шкір:

– підготовка до дублення здійснювалась сполуками фосфонію (THPS) з витратою 2% з наступним дубленням:

- 1) хромове дублення (1 % Cr_2O_3);
- 2) рослинно-алюмінієве дублення (10 % танідів мімози, 1 % Al_2O_3);
- 3) контрольний зразок (без THPS) – рослинне дублення (10 % танідів мімози) після хромування голини (0,5 % Cr_2O_3);

- 4) рослинно-алюмінієве дублення (10 % танідів тари і 2 % Al_2O_3);

– підготовка до дублення здійснювалась глутаровим альдегідом (витрата 4 % від маси голини), основне дублення танідами та сполуками кремнію та алюмінію:

1') танідів мімози 10 %, метасилікату натрію 1 %, алюмокалієвих галунів 1 % (в розрахунку на оксиди металів);

2') танідів тари 10%, метасилікату натрію 1 %, алюмокалієвих галунів 2 % Al_2O_3 (в розрахунку на оксиди металів);

3') танідів мімози 5%, синтетичного дубителя БНС 5 %, метасилікату натрію 1 %, алюмокалієвих галунів 1% (в розрахунку на оксиди металів);

4') танідів тари 5%, синтину БНС – 5%, метасилікату натрію 1%, алюмокалієвих галунів 2% (в розрахунку на оксиди металів).

Постановка завдання

Мета дослідження – визначення впливу модифікації колагену дерми дубильними речовинами різної природи на перетворення його аморфно-кристалічної і волокнистої структури для оцінки ефективності процесу органічно-мінерального дублення.

Результати та їх обговорення

З отриманих експериментальних даних випливає, що термоокислювальна деструкція шкіри, яка оброблялася і сполуками фосфонію і глутаровим альдегідом, є багатостадійним процесом. На першій ендотермічній стадії деструкції, що відповідає процесу видалення вологи з колагену [7] і відбувається в інтервалі температури 60–160 °С, спостерігається втрата 10–14 % маси зразка для шкір фосфонієвої обробки і 12–13 % – для шкір, які оброблялись глутаровим альдегідом; енергія активації при цьому складає 107,8–112,6 і 72–103 кДж/моль, відповідно. Вище значення T_n на 22 °С спостерігається для зразка шкіри, який оброблявся глутаровим альдегідом і танідами мімози (табл. 1–2).

Таблиця 1. Основні параметри термоокислювальної деструкції зразків шкіри, обробленої сполуками фосфонію

Зразок	T_n , °С	T_k , °С	ДТГ _{м.ш.} , °С	$\Delta m_{Т.ш.}$, %
1	48	638	295	42,8
2	58	680	313	38,1
3	62	680	317	32,3
4	55	719	306	34,4

Для цього ж варіанту спостерігається досить низька втрата маси зразка за температури максимальної швидкості деструкції ($\Delta m_{T_{i.o.}} = 34,8$ %). Загалом, температура максимальної швидкості деструкції ДТГ_{м.ш.} на 8–16 °С вище для шкір, які оброблялись глутаровим альдегідом. Найвище значення ДТГ_{м.ш.} демонструють зразки шкір, які оброблялись глутаровим альдегідом і танідами тари (варіант 2'), що свідчить про їх вищу стійкість до термодеструкції. Енергія активації на цій стадії деструкції вище для зразка шкіри рослинного дублення з попередньою обробкою THPS ($E = 112,6$ кДж/моль); шкіри цього ж варіанту демонструють найбільшу втрату маси зразка на першій стадії деструкції (14,0 %). Вочевидь, це пов'язане зі збільшенням кількості вологи гідратації в структурі дерми в результаті утворення водневих зв'язків за участю гідроксильних груп сполук фосфонію й танідів.

Наступні дві стадії термоокислювальної деструкції відносяться до екзотермічних і полягають в термоокисленні і піролітичній декомпозиції колагенмістких матеріалів [8]. На другій стадії спостерігається втрата маси зразком 6–7 % в інтервалі температур 150–260 °С з енергією активації від 17,8 до 25,1 кДж/моль для шкір фосфонієвої обробки, для зразків шкіри, які оброблялись глутаровим альдегідом – 140–270 °С і 9,5–16,8 %, відповідно. Нижча енергія активації на цій стадії для зразків шкіри, які оброблялись глутаровим альдегідом і танідами мімози чи тари може бути підтвердженням інтенсивнішої термічної усадки безводного колагену дерми, що не супроводжується великою втратою маси зразка. Вищі значення енергії активації характерні для зразків №1 й 3, при обробці яких використали сполуки хрому. Причому спостерігається залежність між вмістом сполук хрому в шкірі й величиною енергії активації на цій стадії. Зразок шкіри №1 містить 2,7 % Cr₂O₃, енергія активації становить 25,1 кДж/моль, зразок шкіри №3 містить 1,0 % Cr₂O₃, енергія активації – 21 кДж/моль.

Таблиця 2. Основні параметри термоокислювальної деструкції зразків шкіри, обробленої глутаровим альдегідом

Зразок	T _п , °С	T _к , °С	ДТГ _{м.ш.} , °С	Δm _{Тм.ш.} , %
1`	70	730	316	34,8
2`	55	655	321	38,7
3`	60	647	311	35,9
4`	55	667	320	38,3
Контр.	65	751	315	34,8

Третя стадія відповідає відокремленню кінцевих груп макромолекул колагену і характеризується інтенсивною деструкцією в інтервалі температур 240–390 °С. Розрахована енергія активації для цієї стадії складає 60–70 кДж/моль. Не спостерігається прямої відповідності між отриманими термічними характеристиками колагену й температурою зварювання зразків шкіри. Так, для зразку шкіри №3 контрольного варіанту обробки значення ДТГ_{м.ш.} складає 317 °С, при цьому температура зварювання шкіри 94 °С, навпроти, шкіра альдегід-танідно-алюмінієвого дублення має набагато вищу температуру зварювання 120 °С, а температура максимальної швидкості деструкції ДТГ_{м.ш.} – 316 °С, тобто майже така сама. Це ймовірно вказує на термічну стабільність системи дубильних речовин, а не колагену дерми [9]. До аналогічних висновків дійшли автори [10] досліджуючи особливості взаємодії колагену з системою дубильних речовин фенол-оксазолідин методом ДСК.

Криві ДТГ (рис. 1–2) мають перегин за температури близько 600 °С, що вірогідно свідчить про зміну механізму деструкції з гідролітичного на гомолітичний. Для зразку шкіри контрольного варіанту обробки цей перехід відбувається за найнижчої температури 486 °С. Для зразку шкіри 1`, який оброблявся глутаровим альдегідом і танідами мімози цей перехід відбувається за найвищої температури 595–610 °С, за дещо меншої температури 575 °С цей перехід спостерігається для зразку шкіри фосфонієвої обробки. За температури близько 700 °С відбувається «повне вигорання» зразків шкіри. Такі результати термічного аналізу свідчать про вищу термостабільність зразків шкіри дослідних варіантів обробки. Ймовірно в результаті залучення пептидних груп у взаємодію колагену з глутаровим альдегідом

і частково зі сполуками фосфонію, зв'язки С–N стають більш термостабільними, що обумовлює вищу температуру, за якої відбувається зміна механізму деструкції.

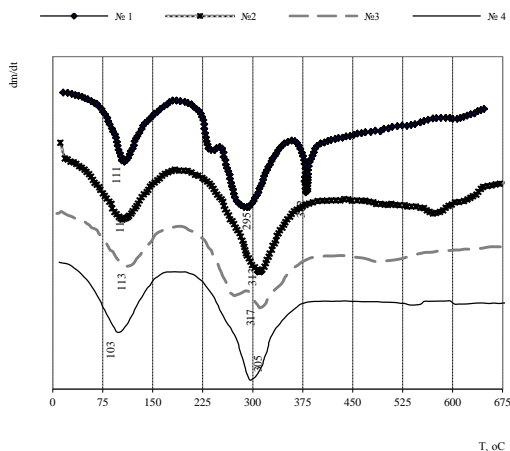


Рис.1. ДТГ криві для зразків шкіри, обробленої сполуками фосфонію

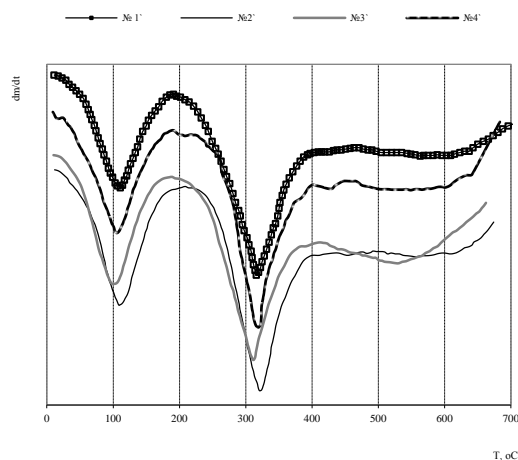


Рис. 2. ДТГ криві для зразків шкіри, обробленої глутаровим альдегідом

Як відомо [11], температура плавлення ($T_{пл}$) полімерів, як і ентальпія плавлення (ΔH), залежать від енергії міжмолекулярної взаємодії і внутрішньої рухомості молекул, тобто від їх здатності до конформаційних перетворень. Кореляції між $T_{пл}$ і теплотою плавлення не існує, що пояснюється здатністю до конформації гнучких ланцюгів. З посиленням міжмолекулярної взаємодії і зменшенням внутрішньої рухомості молекул $T_{пл}$ підвищується. Хоча зустрічаються і виключення з цієї закономірності. Наприклад, достатньо низька температура плавлення складних полієфірів обумовлюється наявністю інтенсивної міжмолекулярної взаємодії за участю гнучких зв'язків $\text{C}=\text{O}$ і С–О–С [11]. Ймовірно нижча $T_{пл}$ зразків шкіри, які оброблялися глутаровим альдегідом і танідами тари, і водночас висока ентальпія плавлення 583,1...606,1 кДж/кг пояснюються наявністю аналогічних зв'язків. Подібна залежність спостерігається і для зразку шкіри, який оброблявся сполуками фосфонію і танідами тари (зразок 4). Температурний інтервал плавлення в 5–10 °С, що спостерігається для шкіри фосфоній-рослинно-алюмінієвого дублення (табл. 3), на відміну від шкіри, яка оброблялась глутаровим альдегідом, напевне пов'язаний з процесами конформації макромолекул колагенової структури, що передують процесу плавлення, внаслідок більшої рухомості і гнучкості колагенових ланцюгів ймовірно через меншу кількість міжмолекулярних взаємодій в структурі дерми фосфонієвого дублення, порівняно з іншими дослідними зразками.

Таблиця 3. Термодинамічні характеристики процесу плавлення колагену за методом ДСК

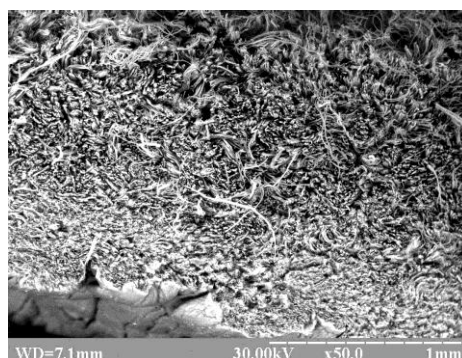
Зразок	T_{max} , °К	Cp_{max} , кДж·К ⁻¹ ·кг ⁻¹	ΔH , кДж/кг
1	403	9,26	586,9
2	393...403	7,14...7,28	352,8
3	403	6,77	281,3
4	393...398	10,83...10,75	508,8
1'	403	8,27	469,8
2'	398	11,26	583,1
3'	398	10,01	461,3
4'	398	10,77	606,1

Такі відмінності у структурі колагену дерми на мезоскопічному рівні майже не позначились на мікроструктурі дерми. На рис. 3 наведені зображення поперечних зрізів дерми овечих шкір, які оброблялись сполуками фосфонію чи глутаровим альдегідом замість сполук хрому, отримані методом СЕМ.З результатів СЕМ можна зробити висновок про те, що мікроструктура дерми відрізняється достатньо щільним і рівномірним розташуванням пучків колагенових волокон. Позитивною ознакою якості шкіри є повнота пучків волокон, яка залежить від топографічної ділянки шкіри, від ступеня розділення пучків в процесах виробництва, а також від кількості поглинутих ними дубильних речовин. Не спостерігається відшарування сосочкового шару дерми від сітчастого, яке притаманне багатьом видам овечих шкір. Лицьова мембрана щільно прилягає до сосочкового шару дерми. Така мікроструктура дерми свідчить про рівномірну дифузцію рослинних дубильних сполук у її товщу. Причому не спостерігається відмінностей у структурі дерми, яка оброблялась танідами мімози чи тари. Достатньо помітне розщеплення пучків волокон на елементарні волокна, що характерно для достатньо повної і гнучкої шкіри. Проміжки між пучками колагенових волокон менші їх товщини, що свідчить про проміжний ступінь переплетення колагенових волокон. Така будова властива пружній, досить щільній шкірі. Структура дерми шкіри, яка оброблялась сполуками фосфонію щільніша, лицьова поверхня рівніша і щільніша, на відміну від зразків шкіри, які оброблялись глутаровим альдегідом. Мікроструктура дерми шкіри контрольного варіанту обробки відрізняється дуже щільним розташуванням пучків колагенових волокон. При цьому пучки колагенових волокон тонкі, чіткі контури пучків відсутні. Спостерігається чітка межа між сосочковим і сітчастим шарами дерми, що характерно для багатьох видів овечих шкір, а під час експлуатації може призвести до відшарування сосочкового шару від сітчастого. Такі особливості мікроструктури дерми дослідних і контрольного зразків шкір повністю відповідають їх пружно-пластичним властивостям і органолептичній оцінці.

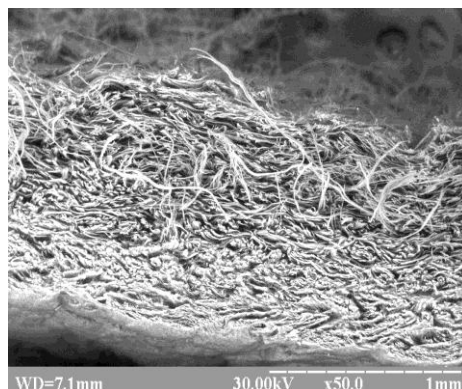
Висновки

Дослідження зразків шкіри різних способів комбінованого дублення на мезоскопічному і мікроскопічному рівнях показують що способи органічно-мінерального дублення забезпечують формування термостабільної системи дубильних речовин в структурі колагену дерми, про що свідчить висока температура максимальної швидкості деструкції; при цьому дещо вищу термостабільність демонструють зразки шкіри, які оброблялись глутаровим альдегідом, порівняно зі зразками шкірами

Глутаровий альдегід-мімоза



Фосфоній-мімоза



Контрольний зразок

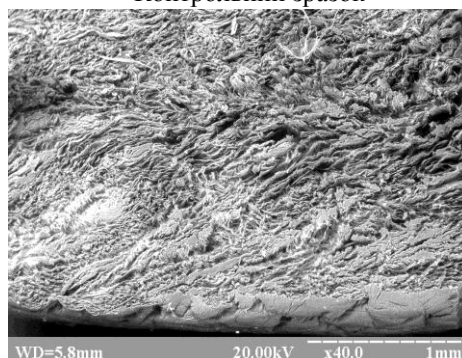


Рис. 3. Мікроструктура дерми різних способів дублення

фосфонієвої обробки. Застосування глутарового альдегіду і сполук фосфонію замість сполук хрому для підготовки голини до рослинно-алюмінієвого дублення забезпечує отримання більш упорядкованої структури колагену дерми в результаті формування сітки поперечних, насамперед ковалентних, зв'язків у міжфазному просторі. Формування менш гетерогенної, тобто більш однорідної, структури колагену дерми забезпечується в результаті дублення танідами мімози після обробки голини глутаровим альдегідом завдяки утворенню просторових ді-, три-, полімерних структур внаслідок взаємодії глутарового альдегіду з колагеном дерми, результатом якого є підвищення гідротермічної стійкості шкіри. Нижча температура і водночас вища ентальпія плавлення колагену дерми вказує на наявність гнучких рухомих зв'язків, які утворились в результаті модифікації колагену органічними сполуками в результаті дублення глутаровим альдегідом і танідами тари. Обробка шкіри і глутаровим альдегідом і сполуками фосфонію для підготовки голини до рослинного дублення сприяє рівномірній дифузії танідів у товщу дерми чим забезпечується формування мікроструктури з рівномірним, помірно щільним розташуванням достатньо повних пучків колагенових волокон, зі щільно «пришитим» сосочковим шаром і лицевою поверхнею, що обумовлює поліпшення властивостей шкіри і шкірної тканини хутра.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кутянин Г.И., Осташенко А.С. Исследование термостойкости коллагена дифференциальным термическим и термогравиметрическим методами/Труды ДАН СССР. – 1971. – № 4. – с.912.
2. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. – М.: Легкая индустрия, –1971. – 335 с.
3. Плаван В.П., Данилкович А.Г. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми // Вісник КНУТД. – 2009. – №2. – с. 58–65.
4. Плаван В.П., Ковтуненко О.В., Каташинський А.С. Застосування сполук фосфонію для комбінованого дублення шкір // Вісник КНУТД. – 2008. – №6. – с. 41–47.
5. Павлова С-С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии). – М.: Химия, –1983. – с. 45–48.
6. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциально-сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. – Л.: Химия, –1990. – 256 с.
7. Collett L. A., Brown M. E. Biochemical and biological applications of the thermal analysis// Journal of Thermal Analysis. – 1998. – Vol. 51. – P. 693–726.
8. Assessment of collagen-based materials which are supports of cultural and historical objects/ C. Popescu, P. Budrugaec, F.-J. Wortmann [та ін.] // Polymer Degradation and Stability. – 2008. – Vol. 93. – №2. – p. 976–982.
9. Influence of tanning on thermal stability and properties of tanned leather/J. Sirvaityte, V. Valeika, K. Beleska, V. Valeikiene // Вісник КНУТД. – 2008. – №5. – с. 73–77.
10. Chen Hui, Shan Zhi-Hua. The reaction mechanism between collagen and phenol/oxazolidine E tanning matrices// Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2009. – Vol. 93. – №1. – p.21–25.
11. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Химия, –1968. – 536 с.