

УДК 547.962.9

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Г. И. КУТЯНИН, Л. С. ОСТАШЕНКО

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТОЙКОСТИ КОЛЛАГЕНА
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ
И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДАМИ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 12 III 1971)

Коллагеновые волокна, как известно, способны самопроизвольно сокращаться (усаживаться) вдоль своей оси при достижении определенной температуры. Вместе с укорачиванием волокон происходит сокращение (усадка) и всего образца дермы, сопровождающееся резкими изменениями свойств коллагена. Это явление принято среди химиков и технологов-кожевников называть свариванием, а в последние годы в научной литературе — сверхсокращением коллагена.

Явление сваривания коллагена дермы при нагревании в воде впервые было описано в работе (¹), а более подробно рассмотрено в монографиях (², ³). В 1951 г. были открыты явления сваривания (сверхсокращения) сухого коллагена и перехода его в вязко-текучее состояние, сопровождающееся признаками термического разложения (⁴, ⁵, ⁶). Температура начала резкого сокращения образцов коллагена дермы названа температурой сваривания сухого (безводного) коллагена, а точка перехода в вязко-текучее состояние — температурой текучести (⁴, ⁵).

Большой интерес к изучению сваривания (сверхсокращения) коллагена обусловлен важным теоретическим и практическим значением этого явления. П. А. Ребиндер (⁶) указывал, что благодаря возможности сочетания определенных температуры сваривания, механических свойств, степени набухания и других показателей, коллаген — очень удобный объект для исследования влияния различных факторов на интенсивность межмолекулярного взаимодействия в белковой структуре. Эффект, аналогичный свариванию обводненного коллагена недубленной дермы, происходящий при температуре около 70° С, для полностью обезвоженного состояния наблюдается при температуре около 210° (⁴, ⁵). Разность в 140°, очевидно, соответствует различию в интенсивности межмолекулярного (межцепного) взаимодействия в структуре обезвоженного и обводненного состояний недубленного коллагена.

В работах (³, ⁷⁻¹⁰) было показано, что при усилении интенсивности поперечного скрепления (сшивания) структуры коллагена возрастают термостойкость (температура обводненного сваривания, температура текучести), повышаются упругие свойства и износостойкость подошвенных кож. Таким образом, характеризуя термостойкость и степень продубленности кожи, величины температур сваривания и текучести приобретают вместе с тем значение важных показателей качества кожи.

Вопрос о природе явления сваривания (сверхсокращения) изучен недостаточно. Ясно лишь то, что при достижении определенной температуры происходит частичный разрыв связей между белковыми цепями и относительно вытянутые спиралевидные структурные элементы коллагена переходят в более сокращенное изогнутое состояние, что и выражается в сокращении коллагеновых волокон и всего образца дермы.

Признаки сваривания коллагена свойственны как плавлению кристаллических полимеров, так и переходу аморфных полимеров из стеклообразного в высокоэластическое состояние (³). При сваривании поглощается некоторое количество тепла (^{2, 11}), а сваренные образцы недубленого коллагена становятся резиноподобными и приобретают некоторую прозрачность. В связи с этим температура сваривания коллагена (кожи) рассматривается как температурная характеристика, аналогичная, с одной стороны, температуре плавления кристаллических полимеров, а с другой — температуре размягчения (или стеклования) аморфных полимеров (³). Такой двойственный характер явления сваривания коллагена, очевидно, является вполне закономерным и отражает реальное сосуществование упорядоченных и неупорядоченных областей его структуры (³).

Теоретические представления о явлении сваривания коллагена как перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние достаточно убедительно доказаны экспериментально (³⁻⁵). Меньше данных, подтверждающих рассмотрение сваривания как плавления (^{12, 13}). В настоящей работе поставлена цель при помощи дифференциального термического и термогравиметрического методов анализа получить дополнительные экспериментальные данные, характеризующие явление сваривания коллагена как температурный переход, аналогичный плавлению кристаллических полимеров.

Для исследования использовали образцы специально подготовленного нейтрального коллагена дермы яловки (обеззоленное голые), которые перед испытанием измельчали и частично обезвоживали в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.). Дифференциальный термический анализ коллагена производился на установке, описанной в (¹²). Скорость нагрева 5° в 1 мин. В качестве эталона служил свежепрокаленный асбест, не имеющий термических эффектов в изучаемой температурной области.

Результаты исследования представлены на рис. 1. Для сравнения там же приведена термомеханическая кривая (рис. 1г), полученная ранее (³) для аналогичных препаратов недубленого коллагена путем определения величины самопроизвольной усадки длины образцов при постепенном нагревании в среде металлического сплава. Термограммы коллагена имеют три четких, хорошо воспроизводимых эндотермических эффекта, начинающихся при температурах около 100, 200 и 236° (рис. 1а).

Чтобы получить более полную информацию о причинах возникновения этих эффектов была исследована зависимость изменения веса коллагена и давления в системе от температуры на установке, представленной на рис. 2.

Установка состоит из стеклянной ампулы 1, которая помещена в программно-нагревательное устройство (марки ПРТ-1000М) для д.т.а. К плечу ампулы 3 прикреплена кварцевая пружина 2. Капсула из тонкой алюминиевой фольги 4 с навеской коллагена подвешивалась на тонкой стеклянной нити 5 к кварцевой пружине в ампуле. Давление измерялось ртутным

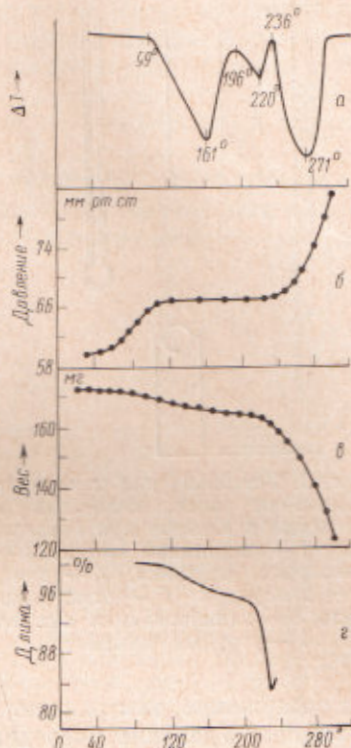


Рис. 1. Характеристика термостойкости коллагена (дермы). а — термограмма коллагена, б — кривая зависимости изменения давления в системе от температуры, в — термогравиметрическая кривая коллагена, г — термомеханическая кривая коллагена (³).

манометром 7. Объем системы градуировался по предварительно калиброванной ампуле 6. Для более равномерного нагрева в систему вводилось небольшое количество водорода до давления 60 мм рт. ст. Образцы коллагена предварительно доводились до постоянного веса под вакуумом. Собранный таким образом установка позволила

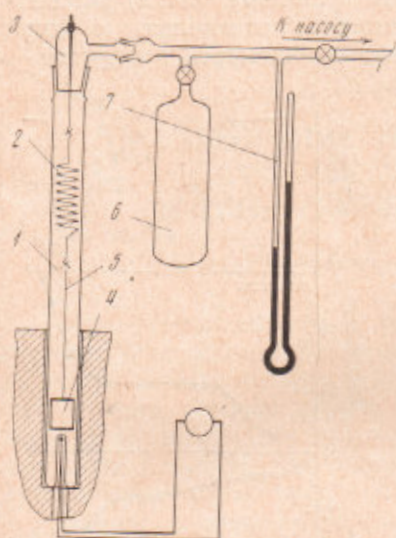


Рис. 2. Установка для измерения изменения веса коллагена и давления в системе при нагревании. 1 — стеклянная ампула, 2 — кварцевая пружина, 3 — шлиф, 4 — капсула, 5 — стеклянная нить, 6 — калиброванная ампула, 7 — ртутный манометр

нам одновременно фиксировать температуру, вес образца и давление в системе.

Как видно из рис. 16, по мере нагревания до температуры 130° , происходит линейное уменьшение веса коллагена, далее скорость уменьшения веса понижается, а при достижении температуры 210° резко увеличивается.

Давление же в системе, как предполагалось, меняется обратно пропорционально убыли веса (рис. 16). Быстрое линейное увеличение давления в системе наблюдается по мере повышения температуры до $\sim 120^{\circ}$. После чего до 210° давление практически почти не изменяется, но затем резко увеличивается.

Убыль веса и увеличение давления в системе вначале нагрева могут свидетельствовать лишь об удалении остатков гидратационной влаги, прочно связанной с коллагеном. Первый эндотермический эффект на термограмме (рис. 1а), начинающийся около 100° , соответствует периоду интенсивного удаления влаги (уменьшению веса) и связанным с этим изменениям в структуре коллагена. Термографирование образцов коллагена с различным содержанием влаги показало, что чем выше

ее содержание, тем раньше начинается первый эффект и тем больше его площадь. Удаление последних остатков влаги из образцов с постепенно уменьшающейся скоростью заканчивается $\sim 170^{\circ}$ С. Это подтверждается также в работах (3, 14).

При температуре $\sim 200^{\circ}$ начинается второй эндотермический эффект, который, очевидно, может рассматриваться как обусловленный плавлением кристаллической части структуры безводного коллагена. Поскольку кристаллические области структуры коллагена имеют то или иное распределение по размерам, то плавление его осуществляется в определенном температурном интервале. Можно считать, таким образом, что плавление кристаллических областей коллагена происходит в интервале $200-220^{\circ}$. Точно фиксированная температура, при которой происходит полное исчезновение кристаллическости, обычно определяется как температура плавления полимеров. В данном эксперименте температурой плавления кристаллической области коллагена следует считать 220° .

Вывод о плавлении коллагена в указанном интервале температур подтверждается также тем, что вес образцов и давление в системе изменяются в этот период незначительно. Визуальное наблюдение за образцами при сухом нагреве показало, что при $\sim 210^{\circ}$ начинается их потемнение и оплавление, т. е. появляются явные признаки начала термической деструкции коллагена. Об этом свидетельствует и начинающееся с этого момента нарастание давления в системе и резкое понижение веса испытуемого образца.

Температурному интервалу третьего эндотермического эффекта на термограмме коллагена соответствуют резкая убыль веса образцов и сильное

повышение давления в системе. Частицы коллагена превращаются в темно-бурую вязкую гомогенную массу. Выделяются газообразные продукты распада. Все это говорит о том, что в данной температурной области коллаген переходит в вязко-текучее состояние, сопровождающееся его термическим разложением. Разрушаются не только все межцепочечные связи, вследствие чего цепи получают возможность перемещаться относительно друг друга, но происходит распад и самих белковых цепей, т. е. термическое разложение (деструкция) коллагена.

Результаты данной работы хорошо согласуются с термомеханическими исследованиями коллагена (³). Сопоставление термограммы и термомеханической кривой коллагена (рис. 1г) подтверждает предположение о том, что явление сваривания (сверхсокращения) сухого коллагена, начинающееся при $\sim 200^\circ$, обусловлено плавлением кристаллических областей его структуры, фазовым переходом первого рода.

Величина температуры плавления недубленого коллагена дермы (220°), определенная методом д.т.а., таким образом, практически совпадает с величиной температуры текучести (225°), установленной термомеханическим методом (рис. 1г).

Заочный институт советской торговли
Москва

Поступило
19 II 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Поварин, Н. П. Агеев, Вести. кожсидиката, 15, (1923). ² А. Н. Михайлов, Физико-химические основы технологии кожи, 1949. ³ Г. И. Кутянин, Исследование физико-механических свойств кожи, 1956. ⁴ Г. И. Кутянин, ДАН, 82, № 3, 405 (1952). ⁵ Г. И. Кутянин, Колл. журн., 15, в. 1, 36 (1953). ⁶ П. А. Ребиндер, Легкая пром., № 2, 30 (1950). ⁷ Г. И. Кутянин, ДАН, 65, № 3, 299 (1949). ⁸ Г. И. Кутянин, ДАН, 156, № 6, 1432 (1964). ⁹ А. Т. Голубятникова, Г. И. Кутянин, Р. С. Уруджев, Кожевеннообувная пром., 12, 17 (1968). ¹⁰ Г. И. Кутянин, А. Т. Голубятникова, Колл. журн., 31, № 4, 582 (1969). ¹¹ A. Küntzel, Stiasny — Festschrift, 1937, S. 191. ¹² Г. И. Кутянин, Л. С. Осташенко, А. Т. Голубятникова, Кожевеннообувная пром., № 4 (1971). ¹³ Y. Okamoto, K. Saeki, Koll. Zs. u. Zs. Polymere, 194, 124 (1964). ¹⁴ S. S. Kremen, R. M. Lollar, J. Am. Leath. Chem. Assoc., № 1, 34 (1951).