

УДК 675.024.72; 675.024.47

## ВПЛИВ КОМБІНОВАНОГО ДУБЛЕННЯ НА ПЕРЕТВОРЕННЯ СТРУКТУРИ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ

В.П. ПЛАВАН, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

*Розглянуто особливості формування структури колагену дерми при комбінованому дубленні із застосуванням глутарового альдегіду. Завдяки використанню глутарового альдегіду для дублення дає можливість знизити витрату сполук хрому чи повністю їх виключити й при цьому отримати м'які еластичні шкіри з високим об'ємним виходом. Підвищена м'якість шкір пояснюється здатністю молекул глутарового альдегіду проникати в зони, які межують з кристалічними ділянками структури колагену, й утворювати міцні поперечні зв'язки, що спричинює зміну характеру деформації колагену дерми при стискуванні*

Для розроблення нових і вдосконалення існуючих технологій виробництва шкіри необхідно глибоке розуміння особливостей хімічної будови та структурних перетворень колагену дерми. Багаторівнева структура колагену, як білкової основи шкіряної сировини спричиняє складність і трудомісткість технологічних процесів отримання шкіри. Незважаючи на те, що технології переробки шкіряної сировини відомі уде давно, розроблення нових маловідходних та екологічно безпечних технологій залишається актуальною проблемою.

Ефективність технологій переробки шкур тварин на шкіру зумовлена передусім рівнем проведення відмочувально-зольних і дубильних процесів, на яких в основному формується мікро- і макроструктура колагену дерми [1]. У процесі переробки шкур тварин відбувається динамічне руйнування різного роду зв'язків між волокнистими елементами білка на різних структурних рівнях його організації й виникнення нових зв'язків із застосовуваними реагентами.

Для ефективної фіксації структури колагену в процесі дублення необхідно реалізувати помірний ступінь набрякання дерми під час зоління. Це забезпечить формування шкіри певного призначення з максимальним використанням шкіряної сировини. Спільне використання гідроксиду кальцію з гідроксидом натрію дозволяє регулювати ступінь набрякання дерми й, відповідно, її пористість [2]. Це пов'язано з утворенням малорозчинних солей при взаємодії з карбоксильними групами колагену, порівняно з обробкою тільки гідроксидом натрію.

Для завершення консолідації пористої структури колагену голину піддають дії ряду фізико-хімічних факторів. У процесі незольовання відбувається видалення кальцію внаслідок утворення подвійних амонійно-кальцієвих солей під впливом надлишкової кількості сульфату амонію. При цьому знижуються рН дерми та ступінь її набрякання. Також знижується вміст деструктованої клітинної речовини внаслідок видалення зі структури надлишкового розчину. Під час подальшої обробки незольованої дерми протеолітичними ферментними препаратами відбувається подальше очищення волосяних сумок від залишків зруйнованого кератину. Видалення полісахаридів з фібрилярної структури сприяє подальшому розподілу волокон колагену дерми. Далі дерма піддається впливу кислотно-сольової суміші або тільки концентрованого розчину солі з метою більш повного зневоднювання мікрофібрил і збільшення міжмолекулярних відстаней (пікелювання чи солювання). Отже, у ході підготовчих процесів структура колагену дерми піддається ряду змін у напрямку її диспергування.

Основна стабілізація структури колагену дерми відбувається під впливом дубильних сполук. На стадії дублення ламкий колаген голини за участю дубителів перетворюється на м'який, стійкий до гниття матеріал, що після висихання стає дійсно шкірою. Протягом тисячоліть як дубителі використовували речовини рослинного походження. Подібно до поліфенолів вони приєднуються в основному через водневі зв'язки до функціональних груп колагену. На початку ХХ-го століття як дубителі стали використовувати солі хрому (III). Зв'язування сполук хрому здійснюється шляхом утворення комплексної сполуки з кар-боксылними групами, які містяться у бічних ланцюгах колагену. Упродовж останніх десяти років при виготовленні екологічно чистих шкір все більшу роль відіграє дублення за допомогою глутарового альдегіду в комбінації як з мінеральними, так і з органічними сполуками.

#### **Об'єкти та методи дослідження**

Об'єктом дослідження є структура колагену дерми та особливості її формування під час комбінованого дублення.

Колаген як предмет дослідження є складним багаторівневим утворенням, макромолекула якого складається із трьох поліпептидних ланцюгів, відстані між центрами яких – 0,6 нм (рис. 1) [3]. Спіралеподібна конформація макромолекул із кроком 87 нм закінчується неспіралізованою ділянкою. Макромолекули білка складаються з різних типів колагену, які відрізняються хімічною та геометричною структурою, при цьому до складу шкір входять сім типів з відомих 20 [4]. До основних належать типи I, III, IV, V (табл.1). Вони відрізняються первинною структурою, що обумовлюється послідовністю амінокислотних залишків у поліпептидних ланцюгах, а всі інші типи колагену відрізняються також і геометричною формою елементарних волокон.

Колагени типів I і III ковалентно зв'язані між собою. Фібрили колагену типів I, III, V характеризуються поперечною смугастістю з періодичністю 700 нм. Три ланцюги колагену типу IV утворюють потрійну спіраль 400 нм довжиною. Спіраль відрізняється великими впорядкованими С-кінцевими ділянками й меншими невідомої структури N-кінцевими. Колаген типу IV міститься у шарі епідермісу, утворює сітчасту структуру й після видалення рогового шару обумовлює мереживку шкіри.

Молекули колагену типу VII, що містяться у шкірі в надлишку, утворюють димери, які об'єднуються в специфічні структури за допомогою спеціальних «якірних» волокон і допомагають прикріпити базальний шар епітелію до основної тканини дерми.

Розглянута структура колагену різних типів спричиняє розмаїття міжланцюгових і міжжиткових зв'язків, що утворюються в результаті взаємодії функціональних груп бічних радикалів сусідніх поліпептидних ланцюгів і витків. У структурі колагену є відносно впорядковані гідрофобні ділянки, утворені вуглеводневими ланками поліпептидних ланцюгів, які розміщуються на мінімальній відстані один від одного і мають кристалічну структуру [5]. Внаслідок цього ці ділянки виявляються важкодоступними для проникання хімічних речовин. Невпорядковані гідрофільні ділянки утворюються завдяки наявності великої кількості бічних ланцюгів, відстані між якими невинно змінюються й можуть бути досить великими. Довжина гідрофільних ділянок уздовж поліпептидних ланцюгів у межах 20-40 Å [6]. Гідрофобні кристалічні ділянки перемежуються з гідрофільними аморфними ділянками.

Таблиця 1. Основні типи колагену шкір тварин

Тип	Молекулярна формула [7]	Розподіл у тканинах	Схематичне зображення [4]
<i>Колаген фібрилярної будови</i>			
I	$[\alpha_1(I)]_2 \alpha_2(I)$	Шкіра, кістки, сухожилля, зв'язки	
III	$[\alpha_1(III)]_3$	Шкіра, кровоносні судини	
V	$[\alpha_1(V)]_2 \alpha_2(V)$	Як для типу I	
<i>Колаген лускатої будови</i>			
IV	$[\alpha_1(IV)]_2 \alpha_2(IV)$	Базальні мембрани	
<i>Колаген з фібрилами якореподібної будови</i>			
VII	$[\alpha_1(VII)]_3$	Багатошаровий лускатий епітелій	

Структура дерми утворена пучками колагенових волокон [8]. Пучки волокон переплітаються під різними кутами нахилу до поверхні дерми. Елементарні волокна в пучках розташовані паралельно [3]. Фібрили характеризуються аморфно-кристалічною структурою, причому обсяг кристалічних ділянок досягає 60 %. У свою чергу мікрофібрила, діаметр якої змінюється залежно від вмісту вологи, складається з п'яти макромолекул з послідовним зсувом на 67 нм, що відповідає 235 амінокислотним залишкам. Початок і кінець макромолекул ковалентно зв'язані в єдиний пентамер. Відстані між центрами сусідніх макромолекул при 60% вологості колагену становить 1,5 нм. Особливості фібрилярно-волоконистої структури дерми наведені в табл. 2. Для дослідження впливу процесу комбінованого дублення на формування структури колагену дерми використали голину бичини товщиною 3 – 4 мм.

Щоб усунути вплив топографічних відмінностей на мікроструктуру дерми, для досліджень використали чепрачну частину голини.

Таблиця 2. Коротка характеристика рівнів структури колагену дерми

Структура		Ознаки структури
Рівень	назва	
1	поліпептидна	амінокислотні залишки у поліпептидних ланцюгах розташовані у певній послідовності;
2	спіральна	поліпептидні ланцюги утворюють спіраль, у якій амінокислотні залишки розташовані радіально до вісі спіралі, скрученої вліво з періодом у три амінокислотні залишки на один виток (крок);
3	молекулярна	макромолекула складається із трьох лівозакручених спіралей, що скручені у правий бік, довжиною близько 300 нм і діаметром 1,5 нм;
4	надмолекулярна	п'ять макромолекул діаметром 3...5 нм утворюють мікрофібрили, від 900 до 2000 мікрофібрил поєднуються у фібрили діаметром 50...200 нм;
5	надфібрилярна	утворена елементарними волокнами, що складаються з 900...1000 фібрил діаметром $5 \cdot 10^3$ нм із подальшим об'єднанням 30...300 елементарних волокон у пучки волокон діаметром $0,2 \cdot 10^6$ нм;
6	дерма	пучки елементарних волокон переплітаються, орієнтуючись в різних напрямках.

При вивченні процесу комбінованого дублення визначали температуру зварювання голини й напівфабрикату, уявну щільність напівфабрикату, об'ємний вихід (об'єм шкіри в  $\text{см}^3$ , що містить 100 г білка), межу міцності при розтягуванні, відносне видовження при напруженні 9,8 МПа, деформаційні властивості дерми при стискуванні. Пористість і уявну щільність напівфабрикату визначали як відношення маси шкіри до її повного об'єму, включаючи об'єм пор [9].

Деформаційні властивості шкір різних методів комбінованого дублення досліджували вимірюванням товщини зразків дерми при стискуванні [10]. Для кожної серії дослідів брали однорідні зразки розміром 150 x 200 мм. Підготовчі процеси були проведені однаково. Після дублення всі зразки було пронеїтралізовано, прожировано й висушено в однакових умовах. Визначали вихідну товщину кожного зразка послідовно в трьох точках. Далі кожен зразок затискувався між плоскими стискаючими поверхнями товщиноміра-пластометра, що навантажувалася до напруження стискування, ( $1,2 \text{ кг/см}^2$ ). Через 1 хв після додавання вантажу визначалася товщина стиснутого зразка за індикатором приладу, потім прилад розвантажувалася й негайно ж вимірювалася товщина зразка без стискування. Виміри проводилися на кожному зразку послідовно в трьох точках. Отримані результати усереднювались. Потім визначали у відсотках від початкової товщини загальну деформацію при стискуванні, деформацію відразу і через 1 годину після розвантаження (залишкова деформація). Отримані величини були використані для обчислення миттєвої еластичної, залишкової деформацій і пружної післядії.

#### **Постановка завдання**

Мета дослідження – визначення взаємозв'язку між комплексом фізико-хімічних властивостей колагену дерми та її структурних перетворень під час комбінованого дублення за участю глутарового

альдегіду.

### **Результати та їх обговорення**

Для дослідження впливу процесу дублення на формування структури колагену дерми використали зразки шкір, отримані за технологіями комбінованого дублення із використанням глутарового альдегіду. За технологією альдегід-танідного дублення передбачається використання глутарового альдегіду для попередньої обробки голини перед рослинним дубленням замість сполук хрому [11]. Традиційно, рослинне дублення із попередньою обробкою сполуками хрому застосовується у виробництві шкір для низу взуття. Крім шкір для низу взуття, комбіноване дублення сполуками хрому й танідами може застосовуватись при виготовленні лимарно-сідельних шкір і юхти протезної.

Технологія альдегід-танідного дублення призначена саме для обробки лимарно-сідельних шкір і юхти протезної. Дублення лимарно-сідельних шкір відрізняється від дублення шкір для низу взуття м'якшим режимом. Порівняно з підошовними шкірами дублення лимарно-сідельних шкір проводять при більших значеннях рідинного коефіцієнта. З урахуванням меншої витрати танідів це забезпечує зниження концентрації дубильних розчинів (не більше 100 г/л). При цьому загальна тривалість дублення є меншою. Так само помітно нижча температура дублення. Оптимальний комплекс фізико-механічних показників структурованого колагену отримано при використанні танідів мімози з витратою 10–15 %, при цьому з метою підвищення гідротермічної стійкості дерми для коригування рН використали похідні гетероциклічних сполук класу оксазолідинів.

Технологія комбінованого дублення із частковою заміною сполук хрому глутаровим альдегідом і сполуками алюмінію також передбачає використання похідних гетероциклічних сполук класу оксазолідинів для коригування рН і підвищення основності [12]. При цьому витрата дубителів становить, % від ваги голини: глутарового альдегіду 2–4, сполук алюмінію 1–2, у перерахунок на  $Al_2O_3$  і сполук хрому 0,5–0,75, у перерахунок на  $Cr_2O_3$ . Властивості колагену дерми різних видів дублення наведено в табл. 3.

Дані табл. 3 вказують на істотні відмінності пружно-пластичних властивостей колагену дерми, обробленого комбінацією дубителів. Відмінності в пружних властивостях шкір різних видів дублення ґрунтуються на різній інтенсивності «зшивання» ланцюгів колагену. Дубильні речовини, які спричиняють це явище, з одного боку, повинні мати такий розмір часток, щоб проникати у фібрили колагену, а з іншого боку, взаємодіяти з колагеном біфункціональним способом із встановленням поперечних зв'язків [13].

Встановлення міцних поперечних зв'язків між ланцюгами колагену під час дублення призводить до різких змін характеру деформації колагену дерми, а саме до зміни ролі релаксаційних процесів. Найчіткішу це виявляється в змінах товщини зразків дерми при випробуванні на стискування. Чим більше утвориться в процесі дублення водостійких поперечних зв'язків між поліпептидними ланцюгами, тим коротшими стають ділянки ланцюгів між поперечними зв'язками, тим на меншу величину ці ділянки можуть деформуватися й тем швидше відновлюють вони свою первісну конфігурацію після зняття напруги. Це супроводжується зростанням величини миттєвої еластичної деформації й зниженням величини пружної післядії. Крім того, при порівнянні здатності дерми до деформації при стискуванні з відповідними показниками формування її об'єму спостерігається чітка залежність між цими величинами. Чим менша загальна деформація дерми при стискуванні, тим вищий показник формування об'єму, тобто тим менша усадка при висиханні.

Таблиця 3. Властивості колагену дерми різних видів дублення

Показник	Не дубленого	Танідного дублення за типовою методикою	Витрата глутарового альдегіду при дубленні, %				
			альдегід-танідному		альдегід-алюмо-хромовому		
			2	4	2	4	
Загальна деформація при стискуванні, % від початкової товщини шкіри	50,6	12,1	6,1	4,0	8,5	7,4	
% від загальної деформації при стискуванні	Миттєва еластична деформація	42,5	52,1	3,9	62,7	56,2	73,2
	Пружна післядія	55,7	28,1	93,3	23,9	34,7	12,7
	Залишкова деформація	1,8	19,8	2,7	13,3	9,06	14,09
Уявна щільність, кг/м <sup>3</sup>	1,28	0,71	0,65	0,58	0,55	0,53	
Об'ємний вихід, см <sup>3</sup> /100 г білка	92	308	265,6	288,6	241,3	251,8	
Відносне видовження при напруженні 9,8 МПа, %	60,0	19,0	18,0	25,0	44	41	
Межа міцності при розтягуванні, МПа	21,8	32,2	33,9	30,63	32,0	34,7	
Температура зварювання, °С	60	88	95	96	91	93	

Внаслідок виникнення нових міцних поперечних зв'язків між ланцюгами колагену відбувається зменшення їх гнучкості, структурні елементи дерми стають менш рухливі, що призводить до підвищення твердості готових шкір. Як видно з даних табл. 3, використання глутарового альдегіду для дублення сприяє отриманню м'яких, еластичних шкір з великим об'ємним виходом. Молекули дубильних речовин взаємодіють лише з активними групами тих ділянок поліпептидних ланцюгів, які утворюють аморфні ділянки неупорядкованої структури колагену або на межі розподілу впорядкованих ділянок [14]. Підвищену м'якість шкір, вичинених з використанням глутарового альдегіду, можна пояснити тим, що внаслідок невеликого розміру молекули глутарового альдегіду проникають у зони, що межують з аморфними гідрофільними і кристалічними гідрофобними ділянками структури колагену дерми, й утворюють міцні поперечні зв'язки.

### Висновки

1. Розглянуто особливості формування мікро- і макроструктури колагену дерми при комбінованому дубленні. Показано, що встановлення міцних поперечних зв'язків між ланцюгами колагену в процесі дублення призводить до зміни ролі релаксаційних процесів під час деформації дерми при стискуванні.

2. Технології комбінованого альдегід-танідного і альдегід-алюмо-хромового дублення забезпечують отримання міцних, еластичних шкір з оптимальними пружно-пластичними властивостями. Підвищена м'якість шкір, вичинених з використанням глутарового альдегіду, ймовірно, пояснюється тим, що внаслідок невеликого розміру молекули глутарового альдегіду здатні проникати у зони, що межують з кристалічними гідрофобними ділянками структури колагену дерми, і утворювати міцні поперечні зв'язки.

3. Із збільшенням витрати глутарового альдегіду за технологіями альдегід-танідного і альдегід-алюмо-хромового дублення спостерігається зменшення величини загальної деформації при стискуванні і зростання величини миттєвої еластичної деформації порівняно з аналогічними результатами для шкір, отриманих за традиційною технологією, що свідчить про збільшення кількості міцних поперечних зв'язків під час комбінованого дублення, утворених за участю глутарового альдегіду.

4. Використання глутарового альдегіду для комбінованого дублення дозволяє знизити витрату токсичних сполук хрому в 2–3 рази або повністю їх виключити. Враховуючи той факт, що глутаровий альдегід належить до речовин, які легко біологічно розкладаються, це значно полегшує очищення стічних вод і сприяє поліпшенню екологічної ситуації.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Heidemann E. Die gegenwärtigen Kenntnisse von Kollagen // Das Leder, –1991, – № 42. – р. 21 – 36.
2. Ліщук В.І., Данилкович А.Г. Зневолошування-зоління шкір великої рогатої худоби зі збереженням волосу // Вісник КНУТД.– 2005.– № 3.– с. 73–77.
3. Heidermann E. Überlegungen, Wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden // Das Leder, – 1995,– № 46. – р.149–154.
4. Reich G. Collagen report: A Review about the present State // Das Leder, – 1995, № 46. – р. 192–199.
5. Кутянин Г.И., Остащенко Л.С., Уруджев Р.С., Голубятникова А.Т. Об уменьшении степени кристалличности структуры коллагена в результате дубления // Изв. ВУЗов. Технол. лёгкой пром-сти.– 1974.– № 2.– с. 60–64.
6. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки.– М.: Легкая индустрия, 1971.– 335 с.
7. Cot J. An imaginary Journey to the collagen molecule for a batter understanding of leather waste treatments// Journal of American Leather Chemists Association, –2004, –№ 88. – р. 322–350.
8. Heidemann E. Eine erweiterte Theorie der Kochfesten Gerbung, Lokalisation im Kollagen // Das Leder, –1994, – № 45. – р. 2–12.
9. Данилкович А.Г., Чурсин В.И. Практикум по технологии кожи и меха. – М.: ЦНИИКП, 2002.
10. Кутянин Г.И. Исследование физико-механических свойств кожи. – М.: Изд-во Министерства текстильной пром-сти. 1956. – 195 с.
11. Плаван В.П. Розробка технології альдегід-танідного дублення //Вісник КНУТД. – 2005. – № 6. – С. 82-89.
12. Спосіб вироблення шкіряного напівфабрикату. В.П. Плаван, А.Г. Данилкович. Патент України №15534, Заявл. 02.12.2005; Опубл. 17.07.2006. Бюл. № 7.
13. Reich G. Herstellung und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Leder// Leder & Haute Markt, –2002, – № 10. – р. 31–39.
14. Кутянин Г.И., Кутянина Л.Г. Основы разработки способов повышения мягкости кож // Кож.-обувн. пром-сть. – 1998. – №1. – с. 33–34.

Надійшла 23.03.2009