

Научный журнал «Костюмология» / Journal of Clothing Science <https://kostumologiya.ru>

2024, Том 9, № 4 / 2024, Vol. 9, Iss. 4 <https://kostumologiya.ru/issue-4-2024.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/01TLKL424.pdf>

2.6.16. Технология производства изделий текстильной и легкой промышленности (технические науки)

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Машкин, М. Н. Исследование изменения физических параметров коллагена методами дилатометрии и дериватографии в процессе зольения / М. Н. Машкин // Костюмология. — 2024. — Т. 9. — № 4. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/01TLKL424.pdf>

**For citation:**

Mashkin M.N. Study of changes in the physical parameters of collagen using dilatometry and derivatography methods during the liming process. *Journal of Clothing Science*. 2024;9(4): 01TLKL424. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/01TLKL424.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.)

УДК 675.023.32; 543.575; 543.573; 531.758.4

**Машкин Михаил Николаевич**

ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

Доцент

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: [mnmashkin@yandex.ru](mailto:mnmashkin@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6734-4292>

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=112638](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638)

## Исследование изменения физических параметров коллагена методами дилатометрии и дериватографии в процессе зольения

**Аннотация.** В статье представлены результаты исследования методами дилатометрии и дериватографии взаимодействия обрабатываемого раствора со структурой коллагена на операции зольения при выделке кожи. Результаты исследования, полученные с применением метода дилатометрии, показывают, что процесс зольения протекает в две стадии. На первой стадии, в течение 2–4 ч, наблюдается значительное расщепление коллагена, сопровождаемое максимумами: набухания коллагена — 43–67 %, контракции — 3,2–3,9 %, высвобождения прочно связанной воды — 6,5–7,7 %. На второй стадии процесса зольения, за счёт конформационных превращений структуры коллагена и блокирующего воздействия обрабатывающих реагентов зольного раствора, происходит как бы стабилизации структуры коллагена, в результате чего величины контракции и набухания снижаются. В то же время, на второй стадии величина высвобожденной при расщеплении прочно связанной воды, после некоторого спада, вновь увеличивается и достигает значения 8,7 % что, по-видимому, можно объяснить влиянием процесса вымывания веществ, сопутствующих коллагену. Анализ термогравиметрических характеристик образцов коллагена показывает, что характеристики образцов шкуры и бычьего ахиллова сухожилия различаются между собой несущественно. Проведённое термогравиметрическое исследование подтверждает результаты исследования методом дилатометрии и показывает близость структурных характеристик дермы шкуры и образцов коллагена сухожилия крупного рогатого скота. Результаты исследования позволяет сделать вывод о том, что при зольении происходит значительное расщепление коллагена дермы шкуры крупного рогатого скота, в результате чего высвобождается прочно связанная вода, количество которой составляет 3,0–3,5 % от парного веса сырья.

**Ключевые слова:** коллаген; бычье ахиллово сухожилие; дерма; зольение; дилатометрия; дериватография; пикнометрия; термогравиметрия

## Введение

Для уточнения результатов взаимодействия воды со структурой коллагена были проведены исследования изменений значений физических параметров коллагена методом дилатометрии и дериватографии в процессе золения. Одновременно проводилось определение влагосодержания коллагена в процессе золения. В качестве физической модели коллагена шкуры использовались нативные образцы бычьего ахиллова сухожилия (ВАТ — Bovine Achilles Tendon) — ахиллова сухожилия крупного рогатого скота. Образцы ВАТ обладают более стабильной и однородной структурой, что позволяет производить измерения методом дилатометрии в процессе золения с достаточной стабильностью и точностью.

### 1. Пикнометрический метод исследования

Для исследования структурных особенностей связей воды с коллагеном использовали пикнометрический метод — дилатометрию [1–5]. При этом определяли характеристики фазового перехода при замерзании в образцах коллагена (как нативных, так и обработанных различными реагентами) при помощи простейшей пикнометрической системы, представляющей собой стеклянный резервуар объёмом 2 см<sup>3</sup> с капиллярным отростком. В резервуар помещали образцы коллагена объёмом до 1 см<sup>3</sup> и затем, остающееся свободное пространство резервуара и капилляра заполняли минеральным маслом. На рисунке 1 представлена типичная кривая зависимости уровня жидкости в капилляре от температуры, полученная для коллагена ахиллова сухожилия крупного рогатого скота. При понижении температуры происходит быстрое падение уровня, связанное как со сжатием минерального масла, так и с уменьшением объёма образца коллагена. В интервале температур 5,8–6,8°С, зависящем в некоторой степени от предварительной обработки коллагена, понижение уровня прекращается и затем возвращается на уровень, отвечающий объёму образца при более высокой температуре.

Отсюда видно, что система коллаген-вода ведёт себя подобно льду — объём его упорядоченной низкотемпературной,  $\beta$  — модификации, больше, чем объём разупорядоченной,  $\alpha$  — модификации. Величину скачка объёма вычисляли в настоящей работе из экстраполированной кривой зависимости высоты жидкости в капилляре от температуры при охлаждении образца. Относительная величине скачка объёма при этом равна:

$$\Delta C = \frac{\Delta V}{m} = \frac{\pi R^2 \Delta h}{m}, \quad (1)$$

где  $m$  — масса образца;  $\Delta h$  — идеализированная величина скачка высоты столба жидкости в капилляре;  $2R$  — диаметр капилляра;  $\Delta V$  — скачок объёма в абсолютных единицах. Например, при  $m = 0,924$  г,  $\Delta h = 117$  мм,  $R = 0,3762$  мм, получим  $\frac{\Delta V}{m} = 0,0563$  или 5,63 %.

Расчётное содержание влаги, определённое по увеличению массы образца после обработки с учётом первоначальной влажности, вычисляли по формуле:

$$B_p = \frac{B_n + \Delta m_0}{1 + \Delta m_0}, \quad (2)$$

где  $B_p$  — расчётное значение содержания влаги в относительных единицах;  $\Delta m_0$  — относительное увеличение массы образца;  $B_n$  — первоначальное содержание влаги в образце до обработки в относительных единицах. Содержание влаги в образцах, соответствующее скачку объёма определяли по формуле:

$$B_c = \frac{\Delta C}{\Delta C_B}, \quad (3)$$

где  $B_c$  — содержание влаги, соответствующее скачку объёма в относительных единицах;  $\Delta C_B$  — скачок объёма чистой воды, в настоящей работе принят 0,09.

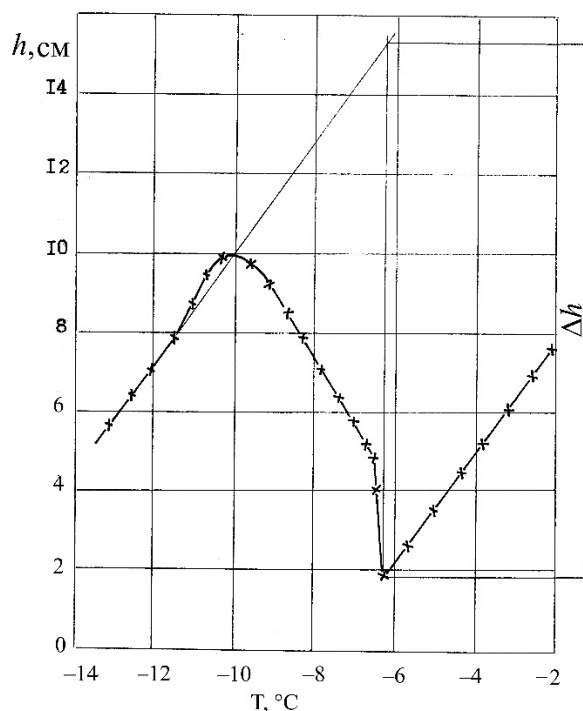


Рисунок 1. Фазовый переход системы collagen-вода (составлено автором)

Плотности безводного коллагена рассчитывали с учётом предположения, что одна часть воды в коллагене находится в виде свободной воды, которая определяется величиной скачка объёма, другая — в виде связанной воды, которая определяется как разность между количеством воды, определённым сушкой, и количеством воды, определённым по скачку объёма. Задаваясь плотностью связанной воды, соответствующей плотности воды после скачка объёма, будем иметь расчётную формулу:

$$\rho_k = \frac{1 - B_0}{\frac{1}{\rho_0} - 1,09B_0 + \Delta C}, \quad (4)$$

где  $\rho_k$  — плотность коллагена с учётом наличия связанной воды;  $\rho_0$  — плотность образца обводнённого коллагена;  $B_0$  — количество воды, определённое сушкой.

Удельный объем связанной воды, которая отделяется при сушке только у обработанного коллагена, определяли по формуле:

$$V_y = \frac{m_{\text{нн}} \left( \frac{\rho_p}{\rho_{\text{рн}}} - 1 \right) + \Delta B}{\Delta B \rho_p}, \quad (5)$$

где  $\Delta B$  — приращение содержания влаги за счёт связанной воды в относительных единицах, полученное после обработки коллагена;  $m_{\text{нн}}$  — сухой остаток нативного образца коллагена в относительных единицах;  $\rho_{\text{рн}}$  — плотность до обработки;  $\rho_p$  — плотность коллагена после обработки. В свою очередь приращение содержания влаги за счёт связанной воды, полученное после обработки коллагена, рассчитываем по формуле:

$$\Delta B = B_n (1 - \Delta m_0) - (B_n + \Delta m_0), \quad (6)$$

где  $B_n$  — содержание влаги в образцах после обработка в относительных единицах;  $B_n$  — содержание влаги в необработанных образцах в относительных единицах. Сухой остаток нативного образца определяется выражением:

$$m_{\text{нн}} = 1 - B_n. \quad (7)$$

Расчётную плотность коллагена без учёта скачка объёма определяли по формуле:

$$\rho_p = \frac{l - B_n}{\frac{l}{\rho_0} - B_n}; \rho_{pn} = \frac{l - B_n}{\frac{l}{\rho_0} - B_n}. \quad (8)$$

Исходя из предположения, что при фазовом переходе молекулы воды внедряются в ранее недоступные для них области макромолекул, т. е. происходит как бы «деформация» или «сжатие» макромолекул коллагена, расчёт деформации макромолекул коллагена производили по формулам:

$$D_k = \frac{\Delta V_D}{V_k} = \frac{0,09B_0 - \Delta C}{\frac{l}{\rho_0} - B_0}, \quad (9)$$
$$D_m = \frac{\Delta m_D}{m_k} = \frac{0,09B_0 - \Delta C}{1,09(l - B_0)},$$

где  $D_k$  — коэффициент «деформации» молекул коллагена в объёмных соотношениях;  $D_m$  — коэффициент «деформации» коллагена в массовых соотношениях;  $\Delta V_D$  — объем коллагена, занятый водой при фазовом переходе в структуре коллагена;  $V_k$  — объем коллагена;  $\Delta m_D$  — масса вода, внедрённая в коллаген при фазовом переходе;  $m_k$  — масса коллагена.

Контракцию коллагена при обработке различными реагентами определяли расчётным способом по формуле:

$$K_k = \frac{\rho_{np}(l + \rho_n \Delta m_0)}{\rho_n(l + \Delta m_0)} - l. \quad (10)$$

Формула была получена из следующих соотношений:

$$K_k = \frac{V_{p0} - V_0}{V_0} - l,$$
$$V_{p0} = l + \rho_n \Delta m_0, \quad (11)$$
$$V_0 = \frac{m_{np}}{\rho_{np}} = \frac{\rho_n(l + \Delta m_0)}{\rho_{np}},$$

где  $K_k$  — коэффициент контракции коллагена;  $V_{p0}$  — расчётный объём нативного образца коллагена;  $V_0$  — фактический объём образца коллагена после обработки;  $\rho_n$  — плотность нативного образца коллагена;  $\rho_{np}$  — плотность образца коллагена после обработки;  $m_{np}$  — масса образца после обработки.

При выводе нами формул (3–10) настоящего раздела плотность поглощаемого раствора в процессе обработки образца коллагена была принята за единицу, т. е. погрешность за счёт избирательного поглощения ионов обрабатывающих реагентов не учитывалась, так как она составляет величину не более 1 % к массе нативного образца коллагена.

## 2. Исследование изменения физических параметров коллагена методом дилатометрии в процессе золения

### Объекты, методы и средства исследования

Для проведения исследования методом дилатометрии (раздел 1) использовали образцы ВАТ массой 0,3–0,5 г, обработанных зольными растворами с реагентами, г/л:

раствор 1) гидроксид кальция 15;

раствор 2) гидроксид кальция 5;

препарат К-4 водорастворимый полимерный 4;

при жидкостном коэффициенте 5 и температуре 25°C.

**Результаты исследования**

Результаты обработки коллагена растворами 1 и 2 при различной длительности обработки сведены в таблице 1.

При этом значения данных таблицы 1, полученные расчётным путём, соответствуют соотношениям, приведённым в разделе 1.

**Таблица 1**

**Изменение физических параметров коллагена в процессе обработки зольными растворами**

Наименование параметров	Нативный образец	Параметры образцов, обработанных зольными растворами		
		длительность обработки, ч	раствор I	раствор 2
1	2	3	4	5
Содержание влаги, $B$ , % <sup>1</sup>	51,76	2	68,49	68,58
		4	68,84	74,70
		6	69,80	75,57
Плотность образца, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,122	2	1,131	1,127
		4	1,123	1,096
		6	1,122	1,080
Увеличение массы образца, $\Delta m_0$ , %	—	2	28,13 ±3	28,94 ±1
		4	42,60 ±0,5	67,08 ±3
		6	37,76 ±2	63,04 ±1
Температура фазового перехода, °C	-6,15	2	-6,66	-5,80
		4	-6,10	-6,30
		6	-6,73	-6,35
Величина скачка объёма образца при фазовом переходе, $\Delta V$ , %	3,91	2	4,61	4,71
		4	5,36	5,53
		6	5,38	5,63
Приращение влагосодержания при обработке за счёт связанной воды, $\Delta B$ , %	—	2	6,54–8,54	7,71–7,74
		4	3,65–3,95	5,12–6,82
		6	6,14–7,13	8,16–8,66
Расчётное содержание влаги по скачку объёма при фазовом переходе, $B_c$ , %	43,44	2	51,22	52,33
		4	59,55	61,44
		6	59,77	62,65
Плотность безводного коллагена с учётом различной плотности воды, $\rho_k$ , г/см <sup>3</sup>	1,317	2	1,715	1,681
		4	1,608	1,648
		6	1,639	1,541
Удельный объём прочно связанной воды в коллагене, $V_y$ , см <sup>3</sup> /г	—	2	1,681–1,436	1,475–1,471
		4	2,315–2,188	1,785–1,510
		6	1,698–1,552	1,157–1,130
Величина деформации коллагена: в объёмных соотношениях, $D_k$ , %;	2,00	2	7,80	7,26
		4	4,14	7,21
		6	4,67	6,88
в массовых соотношениях, $D_m$ , %	1,42	2	4,52	4,27
		4	2,46	4,32
		6	2,74	4,39
Контракция, $K_k$ , %	—	2	3,58	3,19
		4	3,73	2,46
		6	3,34	0,79

Составлено автором

<sup>1</sup> Определено сушкой при 128°C до постоянной массы.

### Обсуждение результатов

Из анализа экспериментальных данных видно, что изменение физических характеристик образцов коллагена ВАТ, обработанных раствором 2, более существенное, чем обработанных раствором 1. Это соответствует ускоренной обработке кожевенного сырья зольным раствором, содержащим препарат К-4.

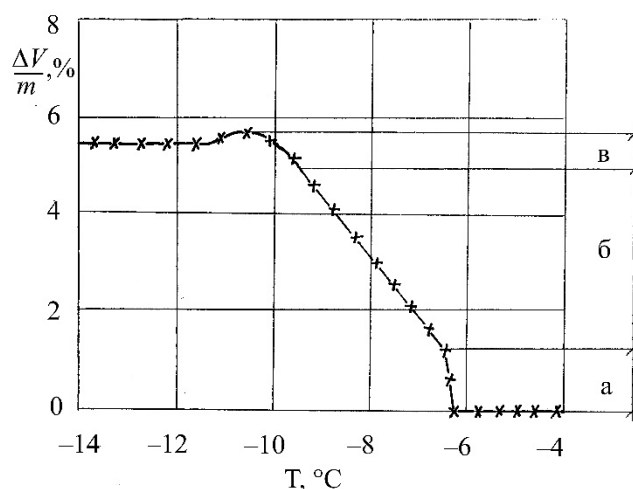
Большое влияние на весь процесс зольнения оказывает увеличение массы голя в процессе обработки. Из полученных данных видно, что в первоначальный момент обработки, до 5 ч, масса образца коллагена ВАТ возрастает до 67 %, в случае обработки раствором 2, и до 48 % — раствором 1 (табл. 1). В последующем происходит уменьшение массы образцов, что соответствует в целом кривой набухания полидисперсного полимера, содержащего вымываемые фракции.

При уменьшении массы образцов в процессе зольнения вымываются нефиксированные в структуре коллагена вещества (межуточное вещество и продукты реакции зольного раствора с коллагеном). Из анализа увеличения массы образцов можно сделать вывод, что раствор 2, содержащий препарат К-4, ускоряет процесс зольнения. Коллаген, обработанный раствором 2, забирает в первоначальный период большее количество зольного раствора, в сравнении с образцами, обработанными раствором 1, что, очевидно, может обеспечить лучшую прозольненность голя.

Анализ взаимосвязи содержания влаги и увеличения массы, см. табл.1, показывает, что фактическое содержание влаги превышает расчётное значение по увеличению массы образца на 5–8 %. Это можно было бы объяснить удалением межволоконных белков. Однако величина содержания межволоконного вещества значительно меньше (около 1,5 % [6]). Максимальное превышение влагосодержания над расчётным значением (до 8 %, табл. 1) достигается в первые 2 ч, когда ещё идёт процесс поглощения зольного раствора и практически отсутствует вымывание межучного вещества. Поэтому предполагается, что наблюдаемое отклонение происходит за счёт расщепления структуры коллагена, в результате чего высвобождается прочно связанная с коллагеном вода, которая, однако, отделяется при сушке. Для уточнения указанного предполагается проведение исследования образцов коллагена ВАТ и кожевенного сырья методом дериватографии (раздел 3).

Представляет определённый интерес анализ отклонения фактического влагосодержания от расчётного по скачку объёма при фазовом переходе (табл. 1), который был проведён ранее только для необработанного коллагена ВАТ [7]. На основании работы [8] предполагается, что вода имеет различную плотность за счёт поверхностного эффекта с молекулами коллагена или при скачке объёма имеется эффект «сжатия», т. е. внедрения молекул воды в незаполненные объёмы структуры коллагена. На основании полученных в данном исследовании результатов (табл. 1) был проведён расчёт плотности безводного коллагена, обработанного зольным раствором, с учётом предположения, что отклонение скачка объёма воды в коллагене определяется различной плотностью воды в структуре коллагена. Плотность безводного коллагена по расчёту составила от 1,55 до 1,70 г/см<sup>3</sup>, что находится в теоретически определённых пределах [9]. Кроме того, был рассчитан удельный объём прочно связанной воды в коллагене по её количеству, высвобожденному в результате расщепления коллагена в процессе зольной обработки. Полученный удельный объём определён в пределах 1,1–2,2 см<sup>3</sup>/г. С учётом второго предположения [8] рассчитывалась возможная деформация молекул коллагена, т. е. внедрение молекул воды в структуру коллагена. При этом величина деформации коллагена в объёмных соотношениях составила после обработки раствором 2 около 7 % и раствором 1 от 4 до 7 %. Величина деформации в массовых соотношениях составила около 4 % и 2÷4 % соответственно (табл. 1).

Из анализа этих расчётных данных видно, что отклонение скачка объёма связано со стерическими причинами, связанными с упаковкой воды в коллагене. Вопрос состоит только в том — постоянно в коллагене имеется структура воды с удельным объёмом выше 1 или стерическая перестройка осуществляется в момент фазового перехода? Для этого проанализирована динамика скачка объёма при фазовой переходе (рис. 2), при  $\frac{dT}{dt} = -0,4 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$ , откуда видно, что зависимость величины скачка объёма обработанного коллагена содержит три области. Область начального скачка имеет величину  $\frac{dV}{dt}$  близкую к  $\frac{dV}{dt}$  свободной воды. Средняя область характеризуется величиной  $\frac{dV}{dt}$  меньшей, чем свободной воды и имеет значение  $\frac{dV}{dt} = \text{const}$ . Область локального максимума расположена в конце фазового перехода и характеризуется наличием максимума  $\Delta V$ , значение которого затем несколько падает (рис. 2).



**Рисунок 2.** Скачок объёма образца коллагена ВАТ при фазовом переходе:  
а — область начального скачка; б — средняя область; в — область локального максимума (составлено автором)

Процесс фазового перехода области начального скачка характеризуется количеством слабо связанной воды в структуре коллагена. Процесс фазового перехода средней области характеризуется связями воды (основная масса) с коллагеном и определяется неоднородностью и теплопроводностью коллагена, диффузией молекул воды в коллагене. Уменьшение скачка объёма в области локального максимума от максимального до установившегося можно объяснить тем, что молекулы воды внедряются в структуру коллагена. Однако величина превышения скачка объёма над установившимся недостаточна для компенсации скачка объёма до расчётного, по фактическому влагосодержанию. Рассмотренное выше подтверждает приведённые ранее расчёты о том, что наряду с внедрением молекул воды в структуру коллагена, в момент фазового перехода, в коллагене содержится вода, связанная с активными центрами, удельный объём которой выше  $1 \text{ см}^3/\text{г}$  (табл. 1). Это подтверждается также тем, что при интенсивном расщеплении коллагена в начальный период зольения отклонение фактического содержания воды от расчётного по скачку объёма имеет максимум и составляет 16–17 %. В дальнейшем, за счёт блокирования активных центров взаимодействия воды с коллагеном при зольении<sup>2</sup> реагентами зольного раствора, отклонение фактического количества воды от расчётного по скачку падает (табл. 1) и составляет 10–13 %.

<sup>2</sup> Химия технологии кожи и меха / Страхов И.П., Шестакова И.С., Куциди Д.А. и др. Под ред. проф. И.П. Страхова, 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Лёгкая индустрия, 1979. — 504 с.

Результаты (табл. 1), позволяют расчётным путём определить на основании плотности и увеличения массы образца объёмную контракцию коллагена в процессе обработки зольными растворами. Контракция по объёму составила: для образцов, обработанных раствором 1, 3,3–3,7 % и для образцов, обработанных раствором 2, 0,8–3,2 %. При этом максимальное значение контракции 3,7 % соответствует по времени максимальному увеличению массы образца коллагена ВАТ в процессе обработки раствором 1. При обработке раствором 2 максимальное значение контракции достигается в первоначальный период и составляет 3,2 %. Затем величина контракций несколько падает и при длительности обработки 6 ч составляет 0,8–3,3 %. Это позволяет, с учётом результатов работы [10], сделать вывод о том, что первоначальное сокращение линейных размеров коллагена при зольении переходит затем к дальнейшему сокращению в длину коллагеновых волокон с одновременным увеличением толщины [9], сопровождаемое некоторым падением величины объёмной контракции (табл. 1). Таким образом, при зольении происходят конформационные превращения коллагена, что согласуется с результатами работ [10; 11].

При этом структура коллагена расщепляется, ослабляются её связи с водой, как за счёт блокировки активных центров реагентами зольной жидкости, так и за счёт конформационных превращений. На основании результатов работы [1], объясняющей контракцию за счёт электрострикционного эффекта при взаимодействии воды с образованными в процессе расщепления коллагена, заряженными аминными и карбоксильными группами, можно сделать вывод о том, что при обработке раствором 2, несмотря на значительное первоначальное расщепление коллагена, степень расщепления коллагена в последующем в 4 раза ниже, чем у образцов, обработанных раствором 1 (табл. 1).

При этом степень расщепления для образцов, обработанных раствором 1 или раствором 2, имеет тенденцию к снижению при увеличении длительности обработки. Это можно объяснить блокирующим действием на активные центры коллагена обрабатывающих реагентов зольных растворов. Причём в случае обработки раствором 2 блокирование активных центров происходит более интенсивнее, что указывает на ускоряющее воздействие препарата К-4 на процесс зольения.

Анализ динамики температуры фазового перехода обработанного коллагена показывает, что применение зольного раствора 2 значительно ускоряет расщепление структуры коллагена по сравнению с зольным раствором 1. Минимальное отклонение температуры фазового перехода коллагена от температуры фазового перехода свободной воды свидетельствует о минимуме дестабилизирующего влияния на вторичную структуру воды коллагена как полиэлектролита<sup>3</sup>, т. е. о минимуме связи коллаген-вода.

В случае обработки зольным раствором 2, содержащим препарат К-4, минимум отклонения температуры фазового входа проходит уже при 2-х часовой обработке и совпадает с максимумом величины контракции, в то время как при обработке раствором 1 только при 4-х часовой обработке, что также совпадает с длительностью, при которой наблюдается максимум контракции для образцов, обработанных раствором 1 (табл. 1). В дальнейшем наблюдается повышение отклонения температуры фазового перехода в обработанном коллагене от температуры фазового перехода свободной воды, что, по-видимому, определяется как снижением увеличения массы образцов (табл. 1), так и гидратационными эффектами, обусловленными блокирующим воздействием обрабатывающих реагентов.

<sup>3</sup> Гуриков Ю.В. Кинетические и физико-химические аспекты стабилизации структуры воды электролитами и неэлектролитами. — К.: Общество «Знание» УССР, 1980. — 20 с.



### 3. Исследование термогравиметрических характеристик коллагена в процессе золена

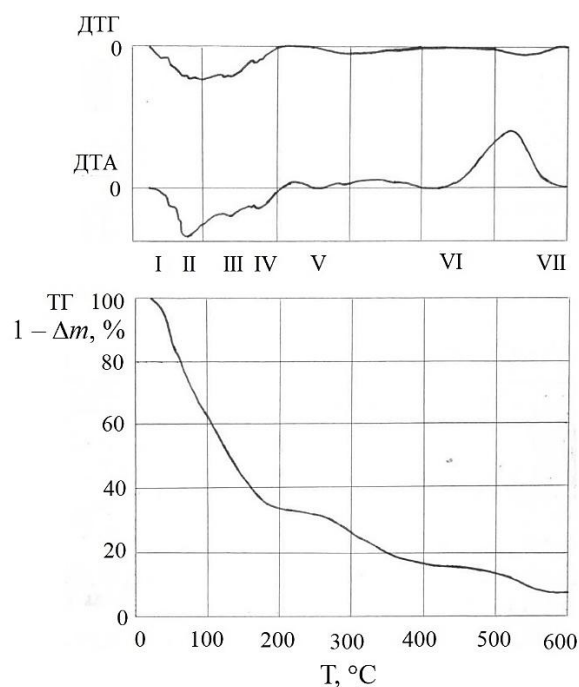
#### *Объекты, методы и средства исследования*

Для подтверждения эффекта приращения влагосодержания образцов коллагена после золена за счёт расщепления структуры коллагена (раздел 2), были проведены исследования образцов шкуры крупного рогатого скота и ВАТ методом дериватографии. Для проведения исследования методом дериватографии образцы шкуры и ВАТ массой  $0,2 \div 0,3$  г обрабатывались зольными растворами 1 и 2, согласно методике, изложенной в разделе 2, при длительности обработки 4 ч.

Образцы шкуры и ВАТ исследовали на дериватографе марки 0Д-102 в интервале температур  $20 \div 600^\circ\text{C}$  при скорости нагревания  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . В качестве инертного вещества использовали кварцевый песок.

#### *Результаты исследования*

Термограммы образцов шкуры и ВАТ имеют общий вид, приведённый на рисунке 3. Анализ зависимостей ТГ, ДТА, ДТГ (рис. 3), а также результатов термогравиметрических исследований<sup>4</sup> [12; 13] показывает, что можно выделить семь зон термограммы образцов шкуры и ВАТ (табл. 2). Зона I характеризует разрыв водородных связей при нагревании. Зона II характеризует температуру сваривания образцов и удаление свободной воды из коллагена.



*I, II, III, IV, V, VI, VII — зоны термограммы; ДТА — изменение энтальпии; ТГ — изменение массы; ДТГ — скорость изменения массы*

**Рисунок 3.** Термограмма образцов шкуры и ВАТ (составлено автором)

<sup>4</sup> Шишкин Ю.Л. Термографическое исследование влияние щелочной обработки на структуру коллагена: Авторефер. дис. канд. техн. наук. — М., 1975. — 23 с.

Раднаева В.Д., Куциди Д.А. Термические свойства коллагена дермы после золена. — М.; 1975. — 23 с. Рукопись представлена МТИЛП. Деп. в ВИНТИ 28 апр. 1981 г., № 450-1.

Зоны III и IV характеризуют конформационные перестройки в аморфной и кристаллических областях коллагена. В результате этих перестроек гидрофильные группы, по-видимому, ориентируются вовнутрь триполипептидной цепи коллагена. Это обусловлено снижением влагосодержания коллагена и подтверждается скачкообразным исчезновением дублетного расщепления ЯМР  $^1\text{H}$  при сушке коллагена до 20–30 % влагосодержания [8]. Зона V соответствует площадке на кривой ТГ и характеризует начало плавления и деструкции коллагена [12]. Зона VI соответствует площадке на кривой ТГ после деструкции коллагена. Зона VII соответствует площадке на кривой ТГ после сгорания органического вещества коллагена, т. е. характеризует остаток после термического разложения коллагена.

Термогравиметрические характеристики образцов коллагена приведены в таблице 2. Точность определения температур по полученным термограммам составляла  $\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $\Delta m$  —  $\pm 0,5\%$ .

Очевидно, что прочно связанная вода будет отделяться при плавлении и деструкции коллагена, при которых происходит разрушение поликомплексов стерически удерживающих воду. После деструкции коллагена продукт термического разложения коллагена будет одинаков для образцов, первоначально содержащих различное количество прочно связанной воды. Это позволило пронормировать зависимость ТГ по величине остатка термического разложения в зоне VI (табл. 2). Пронормированное значение остатка коллагена в зоне V позволяем расчётным путём определить приращение влагосодержания образцов коллагена за счёт прочно связанной воды, по формуле:

$$\Delta B = (1 - \Delta m_n)_V - (1 - \Delta m_0)_V, \quad (12)$$

где  $(1 - \Delta m_n)_V$  — пронормированный остаток нативного образца коллагена в зоне V ТГ;  $(1 - \Delta m_0)_V$  — пронормированный остаток обработанного образца коллагена в зоне V ТГ. Расчётные значения приращения влагосодержания коллагена при обработке за счет связанной воды приведены в таблице 2.

Таблица 2

### Термогравиметрические характеристики образцов коллагена

Зона термограммы	Параметры	Образцы коллагена					
		Шкуры, нативный	ВАТ, нативный	Гольё после зольения раствором 1	Гольё после зольения раствором 2	ВАТ после зольения раствором 1	ВАТ после зольения раствором 2
I	T, °C	40	40–45	—	—	—	—
II	T, °C	80	78–95	72–96	63–92	75–108	85–90
III	T, °C	115	120	116–120	110	105–108	110–120
	$1 - \Delta m$ , %	51,50	52,86	62,06	66,82	61,03	61,69
IV	T, °C	162	166	147	155	158	175
	$1 - \Delta m$ , %	37,50	35,60	49,36	40,86	30,00	30,54
V	T, °C	207–240	213–232	197–250	210–252	196–255	215–255
	$1 - \Delta m$ , %	29,50	29,13	26,50	25,67	25,78	28,66
	$\Delta B$ , %	—	—	3,00	3,46	3,77	5,48
VI	T, °C	428–490	420–490	400–455	400–450	400–450	390–460
	$1 - \Delta m$ , %	13,53	13,53	13,53	13,53	13,53	13,53
VII	T, °C	560	560	560	550	530–550	550

Составлено автором

### Обсуждение результатов

Анализ термогравиметрических характеристик образцов коллагена показывает, что характеристики образцов шкуры и ВАТ различаются между собой несущественно (табл. 2). После обработки образцов коллагена исчезают эндотермические эффекты в зоне I,

характеризующие разрыв водородных связей. Претерпевают изменения параметры, характеризующие температуру сваривания. Температурный интервал зоны плавления и деструкции, обработанного коллагена, увеличивается, что можно объяснить более высокой стабильностью остатка коллагена в зоне V за счёт снижения количества прочно связанной воды, а также наполнением коллагена полимером в процессе золениа с применением препарата К-4. Сравнение данных таблицы 1 по приращению влагосодержания при обработке за счёт связанной воды с данными таблицы 2 показывает их практически полное совпадение. Приращение влагосодержания для образцов ВАТ (табл. 1), определённое на основании данных дилатометрии, при 4-часовой обработке составляет 3,7–6,8 %, а определённое на основании термогравиметрического исследования 3,8–5,4 %. При этом приращение влагосодержания, при обработке растворами 1 и 2, для шкуры различается менее существенно и составляет 3,0 % и 3,5 %, соответственно (табл. 2), что, по-видимому, обусловлено меньшим удельным весом количества кристаллических областей коллагена в дерме шкуры, чем в ВАТ.

### Заключение

Результаты исследования, полученные с применением метода дилатометрии, показывают, что зольный раствор, содержащий препарат К-4, обладает ускоряющим воздействием на процесс золениа. Процесс золениа протекает в две стадии. На первой стадии, в течение 2–4 ч, наблюдается значительное расщепление коллагена, сопровождаемое максимумами: набухания коллагена — 43–67 %, контракции — 3,2÷3,9 %, высвобождения прочно связанной воды — 6,5–7,7 %. На второй стадии процесса золениа, за счёт конформационных превращений структуры коллагена и блокирующего воздействия обрабатывающих реагентов зольного раствора, происходит как бы стабилизации структуры коллагена, в результате чего величины контракции и набухания снижаются. В то же время на второй стадии величина высвобожденной при расщеплении прочно связанной воды, после некоторого спада, вновь увеличивается и достигает значения 8,7 % что, по-видимому, можно объяснить влиянием процесса вымывания веществ, сопутствующих коллагену. При этом процессы первой и второй стадий, в случае использования в зольном растворе препарата К-4, значительно ускоряются.

Проведённое термогравиметрическое исследование подтверждает результаты, полученные в разделе 2, и показывает близость структурных характеристик дермы шкуры и образцов коллагена ВАТ. Это позволяет сделать вывод о том, что при золении происходит значительное расщепление коллагена дермы шкуры крупного рогатого скота, в результате чего высвобождается прочно связанная вода, количество которой составляет 3,0–3,5 % от парного веса сырья.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Замятин А.А. Дилатометрия растворов белков. — М.: Наука, 1973. — 102 с.
2. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. — М.: Химия, 1976. — 216 с.
3. Аржаков М.С. Термомеханика полимеров. — М.: Литрес, 2020. — 150 с.
4. Перепечко И.И. Свойства полимеров при низких температурах. — М.: Химия, 1977. — 272 с.
5. Балькаев Д.А., Ларионов И.С., Амирова Л.М. Влияние количества этиленовых групп в сополимерах пропилена с этиленом на коэффициент термического расширения / Вестник Казанского государственного технического университета имени А.Н. Туполева. 2021. Т. 77. № 1. С. 10–14.

6. Павлов С.А., Шестакова И.С. О гидратации коллагена. — Коллоидный журнал, 1941, т. 7, вып. 3, с. 265–272.
7. Глухих Л.К. Скачок объёма при фазовом переходе и структура воды в нативном коллагене. — Биофизика, 1980, т. 25, вып. 6, с. 977–980.
8. Габуда С.П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. — Н.: Наука, 1978. — 160 с.
9. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова: Монография. — М.: Лёгкая индустрия, 1971. — 525 с.
10. Blazej A., Galatik A., Soucek J., Smejkal P. Untersuchung der Quellung von Kollagen während dem Äschern mit Hilfe der Kontraktionsenergie. — In 5 Kongress der Lederindustrie, v. 1.a — Budapest [Блажей А., Галатик А., Соучек Й., Смейкал П. Исследование набухания коллагена при золения с помощью энергии контракции. — В 5 Конгрессе кожевенной промышленности, т. 1.a — Будапешт], 1974. S. 81–96.
11. Кушнер В.Н. Конформационная изменчивость и денатурация биополимеров. — Л.: Наука, 1977. — 274 с.
12. Данилкович А.Г., Шостак Т.С., Шкаранда И.Т., Жигоцкий А.Г., Радоминская С.И. Термографическое исследование модифицированного гольевого порошка. — Изв. ВУЗов. Технология лёгкой промышленности, 1984, № 2, с. 57–60.
13. Логвиненко В.А. Термический анализ координационных соединений и клатратов. — Н.: Наука, 1982. — 128 с.

**Mashkin Mikhail Nikolaevich**

Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, Russia

E-mail: [mnmashkin@yandex.ru](mailto:mnmashkin@yandex.ru)

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6734-4292>

RSCI: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=112638](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638)

## Study of changes in the physical parameters of collagen using dilatometry and derivatography methods during the liming process

**Abstract.** The article presents the results of a study using dilatometry and derivatography methods of the interaction of the processing solution with the collagen structure during the liming operation in leather dressing. The results of the study obtained using the dilatometry method show that the liming process occurs in two stages. At the first stage, for 2–4 hours, significant collagen breakdown is observed, accompanied by maxima: collagen swelling — 43–67 %, contraction — 3,2–3,9 %, release of tightly bound water — 6,5–7,7 %. At the second stage of the liming process, due to conformational transformations of the collagen structure and the blocking effect of the processing reagents of the ash solution, a kind of stabilization of the collagen structure occurs, as a result of which the contraction and swelling values decrease. At the same time, at the second stage, the amount of tightly bound water released during splitting, after some decline, increases again and reaches a value of 8,7 %, which, apparently, can be explained by the influence of the process of washing out substances accompanying collagen. Analysis of thermogravimetric characteristics of collagen samples shows that the characteristics of the skin and bovine Achilles tendon samples differ insignificantly. The conducted thermogravimetric study confirms the results of the study by the dilatometry method and shows the proximity of the structural characteristics of the skin dermis and collagen samples of cattle tendon. The results of the study allow us to conclude that during liming, significant splitting of the collagen of the cattle skin dermis occurs, as a result of which tightly bound water is released, the amount of which is 3,0–3,5% of the fresh weight of the raw material.

**Keywords:** collagen; bovine achilles tendon; dermis; liming; dilatometry; derivatography; pycnometry; thermogravimetry