

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

2022, №2, Том 7 / 2022, No 2, Vol 7 <https://kostumologiya.ru/issue-2-2022.html>

URL статьи: <https://kostumologiya.ru/PDF/10TLKL222.pdf>

Ссылка для цитирования этой статьи:

Машкина, В. А. Исследование подвижности молекулярных цепей коллагена образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого скота и кожной ткани овчины / В. А. Машкина, М. Н. Машкин // Костюмология. — 2022. — Т. 7. — № 2. — URL: <https://kostumologiya.ru/PDF/10TLKL222.pdf>

For citation:

Mashkina V.A., Mashkin M.N. Research of the mobility of molecular chains of collagen in samples of the Achilles tendon of cattle and sheepskin leather tissue. *Journal of Clothing Science*, 2(7): 10TLKL222. Available at: <https://kostumologiya.ru/PDF/10TLKL222.pdf>. (In Russ., abstract in Eng.).

УДК 543.429.23; 544.463; 675.02; 577.112.5

Машкина Валентина Александровна

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет пищевых производств», Москва, Россия

Независимый исследователь

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: vmashkina@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6792-8960>

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=725306

Машкин Михаил Николаевич

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

Доцент

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: mnmachkin@yandex.ru

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

РИНЦ: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638

Исследование подвижности молекулярных цепей коллагена образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого скота и кожной ткани овчины

Аннотация. Исследована подвижность молекулярных цепей коллагена методом ядерного магнитного резонанса на протонах образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого скота. Для исследования характера подвижности молекулярных цепей коллагена в качестве пластификатора использовали 65-ти %-ый водный раствор трет-бутилового спирта, имеющего точку фазового перехода в интервале от 5 до 10°C. В качестве коллагеносодержащих образцов использовали образцы ахиллова сухожилия крупного рогатого скота возрастом три года, массой 0.3 г. Анализ полученных данных показывает, что полуширина спектров нативных и обработанных образцов при ориентации, совпадающей с ориентацией магнитного поля, с понижением температуры меняется незначительно. Полуширина спектров нативных образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого скота при ориентации перпендикулярно направлению магнитного поля имеет скачок при понижении температуры в области от -1 до -7°C. Полуширина спектров образцов ахиллова сухожилия крупного рогатого скота, обработанных водным раствором трет-бутилового спирта, при ориентации перпендикулярно направлению магнитного поля имеет наряду со скачком в области от -1 до -7°C, локальный максимум при температуре +9°C. Полученные данные свидетельствуют, что колебания групп молекул коллагена обладают ориентационной зависимостью. Результаты исследования методом ядерного магнитного резонанса на протонах позволили определить порядок величины частоты

подвижности сегментов коллагена, которая составляет около 20 кГц. Для уточнения акустических свойств кожаной ткани исследовали изменение акустических характеристик шубной овчины в процессе её выделки. В качестве показателя акустических свойств кожаной ткани, характеризующего поглощение энергии, использовали коэффициент механических потерь. Анализ полученной зависимости показывает, что аномальное поведение характеристик кожаной ткани овчины в частотном диапазоне от 0.9 до 178 Гц отсутствует. Коэффициент механических потерь повышается с ростом резонансной частоты и понижается при увеличении плотности образца и коэффициент в указанном частотном диапазоне меняется незначительно. На основании полученных результатов обоснован частотный диапазон механических воздействий при проведении механохимических процессов выделки кожи и меха.

Ключевые слова: коллаген; кожаная ткань овчины; механохимия; ядерный магнитный резонанс; ахиллово сухожилие; подвижность сегментов полимерной цепи; спектр широких линий ядерного магнитного резонанса

Введение

Одним из направлений совершенствования технологии выделки кожи меха является внедрение механохимических процессов, которые позволяют в разы снизить экологическую нагрузку на окружающую среду, сократить расход химических материалов, а также снизить длительность жидкостных процессов не менее чем на порядок [1; 2]. В этом случае применяют валковое оборудование, а также вибрационные машины, которые содержат, наряду с валками, вибраторы, частота вибрации которых может изменяться в достаточно широких пределах [1]. При этом воздействие валков на обрабатываемый материал лежит в диапазоне менее одного герца [2], что позволяет охватывать достаточно широкий диапазон частотного воздействия на обрабатываемый материал.

Разработка оборудования для поштучной обработки и интенсивной технологии проведения мокрых процессов кожанно-мехового производства на базе применения машин, в частности вибрационных, совмещающих транспортные и технологические функции, требует исследования влияния параметров низкочастотной активации жидкостных процессов на различные структуры дермы шкуры. Виброжидкостная обработка приводит к изменению характеристик основного вещества дермы шкуры — коллагена на молекулярном и надмолекулярном уровнях.

С целью комплексного изучения указанных процессов проведены исследования: акустических свойств структуры и характера подвижности молекулярных цепей коллагена на образцах шубной овчины и ахиллова сухожилия крупного рогатого скота ВАТ (Bovine Achilles Tendon).

Экспериментальная часть

Материалы. Акустические свойства дермы.

При действии внешних сил на волокнистые материалы, в том числе на кожаное и меховое сырьё и полуфабрикат, происходят следующие молекулярные процессы [3–5]: упругое смещение атомов и молекул относительно друг друга; изменение формы молекулярных цепей на участках, расположенных между точками межмолекулярного воздействия (высокоэластичная деформация); взаимное перемещение молекулярных цепей (пластическое течение) и более крупных элементов структуры волокна (ползучесть, релаксация), т. е. молекулярная перегруппировка в направлении восстановления равновесия и ненапряжённой структуры.

При периодическом механическом воздействии на кожу, полуфабрикат, кожевенное или меховое сырьё происходят необратимые и обратимые взаимные перемещения отдельных участков молекулярных цепей и элементов макроструктуры коллагена [6]. В случае отсутствия механических воздействий их перемещения происходят за счёт термофлуктуационного изменения конформации, которое состоит из собственно тепловой флуктуации, обусловленной энтропийной характеристикой структуры, и релаксационных процессов механических воздействий, предшествующих наблюдаемому времени.

Методики исследования. Характер подвижности молекулярных цепей коллагена.

Известно, что часть воды располагается на молекуле коллагена в виде монослоя. При этом характеристики его значительно отличаются от характеристик свободной воды. Возможно, что вода в этом монослое имеет кластерную организацию [7], по-видимому, с параметрами с близкими к состоянию плавления клатратных гидратов, описанного в работе [8]. Кроме того, моделирование взаимодействия белок-вода показало, что молекулы воды, связанные с белковыми цепями, подвержены более интенсивному тепловому движению по сравнению с цепями главных валентностей, и поэтому не могут давать легко идентифицируемых максимумов электронной плотности, а, следовательно, и устойчивых связей. Из результатов уточнения кристаллографической структуры следует вывод об интенсивном тепловом движении и/или разупорядочении длинных гидрофильных боковых цепей [9]. Очевидно, интенсивное тепловое движение боковых цепей макромолекулы коллагена носит характер подвижности молекулярных цепей в среде с известной вязкостью, т. е. с вязкостью воды или другого пластификатора, в том числе и воздуха. В то же время вопрос о характере подвижности макромолекулы и её взаимодействия с монослоем воды на поверхности требует дополнительного исследования.

С целью уточнения этого вопроса проведено исследование подвижности молекулярных цепей коллагена методом ядерного магнитного резонанса на протонах (ЯМР ^1H) в образцах ВАТ. Спектр ЯМР ^1H коллагена ВАТ представляет собой широкую линию порядка 1 мТл, обусловленную протонами белка, и узкую линию, ответственную за протоны воды [10]. Ширина и форма широкой линии определяется диполь-дипольным взаимодействием, частично усредненным молекулярной подвижностью цепей коллагена, воды и обменных процессов в составе белка. При этом влияние обменных процессов на ширину широкой линии в связи с их низкой скоростью незначительно. Анализ структуры макромолекулы коллагена показывает, что в суммарном спектре наибольшим удельным весом среди элементов среди элементов протонсодержащих структурных единиц обладают группы $>\text{CH}_2$ [11; 12]. Группы $>\text{CH}_2$, входящие в состав макромолекулы коллагена, имеют некоторую упорядоченность в кристаллических участках, что характеризуется наличием винтовой оси симметрии десятого порядка [9; 11]. Это приводит к ориентационной зависимости спектра ЯМР ^1H (широкой линии) образцов ВАТ, которая описывается известным соотношением для дублетного расщепления диполь-дипольного взаимодействия [10]:

$$\Delta B_d = K \times |(3 \times \cos^2 \theta - 1)|; \quad (1)$$

где K — коэффициент, зависящий от анизотропии локального магнитного поля и подвижности протонсодержащих элементов структуры макромолекул коллагена;

θ — угол между ориентацией внешнего магнитного поля и направлением волокон образца ВАТ.

Дублетное расщепление, обусловленное группами $>\text{CH}_2$, зависит от амплитуды колебаний полипептидных цепей и имеет зависимость [13; 14], в мТл:

$$\Delta B_0 = 0.755 \times (3 \times \cos^2 \alpha - 1); \quad (2)$$

где α — средний угол колебаний протон-протонного вектора от равновесного значения групп $>CH_2$.

Одним из факторов, влияющим на подвижность групп $>CH_2$ структурных элементов цепи главных валентностей коллагена может быть вязкость пластификатора в случае броуновского движения этих элементов, т. е. в случае упругого взаимодействия с частичным рассеиванием энергии в виде тепла элементов макромолекулы коллагена и молекул пластификатора. Отсюда — изменение вязкости пластификатора должно приводить к изменению подвижности структурных элементов макромолекулы коллагена, что приведёт, согласно формуле (2) к изменению ширины широкой компоненты спектра ЯМР 1H ВАТ.

Методы исследования.

Для исследования характера подвижности молекулярных цепей коллагена в качестве пластификатора использовали 65%-ый водный раствор трет-бутилового спирта, имеющего точку фазового перехода в интервале от 5 до 10°C. Известно, что в области фазового перехода резко возрастает вязкость водного раствора трет-бутилового спирта. В качестве коллагеносодержащих образцов использовали образцы ВАТ возрастом три года, массой 0.3 г.

На модифицированном приборе JNM-4H-100 произвели съёмку спектров широких линий ЯМР 1H нативных образцов ВАТ и образцов, обработанных 65%-ым водным раствором трет-бутилового спирта в течение 26 ч при температуре 25°C и жидкостным коэффициентом равным 10. Спектры снимали при различных ориентациях под углом θ : 0° и 90°, — и в температурном интервале от 20 до -10°C. Полученные спектры не позволяют чётко выделить дублет $>CH_2$ от широких линий $\rightarrow CH$, $>NH$ и других водородсодержащих групп (рис. 1). Однако, по величине полуширины спектра между максимумами крутизны широкой составляющей возможен анализ изменения дублетного расщепления, зависящего от подвижности групп $>CH_2$, что приводит к изменению полуширины спектра. Зависимости полуширины спектра широкой составляющей от температуры нативных и обработанных образцов ВАТ при различных ориентациях приведены на рисунках (рис. 2, 3) соответственно.

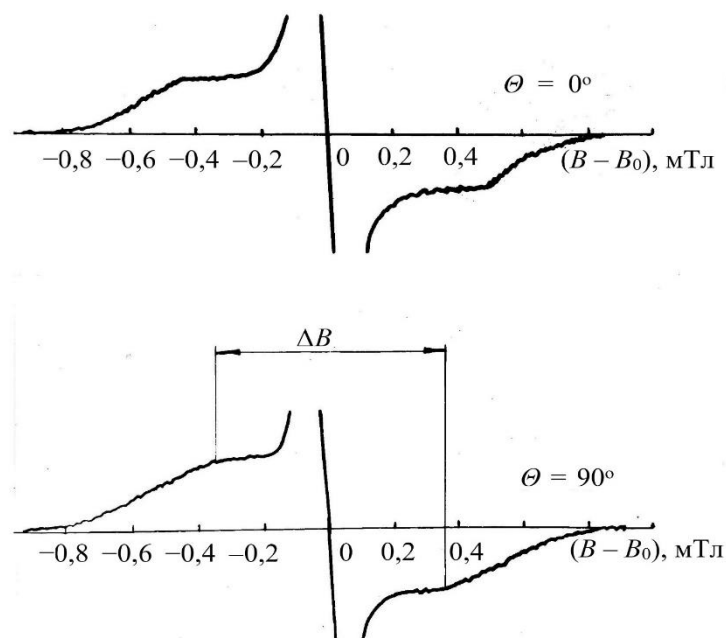


Рисунок 1. Спектры ЯМР 1H образца ВАТ возрастом 3 года, обработанного 65%-ным раствором трет-бутилового спирта. θ — угол между ориентацией внешнего магнитного поля и направлением волокон образца ВАТ. ΔB — полуширина широкой составляющей спектра

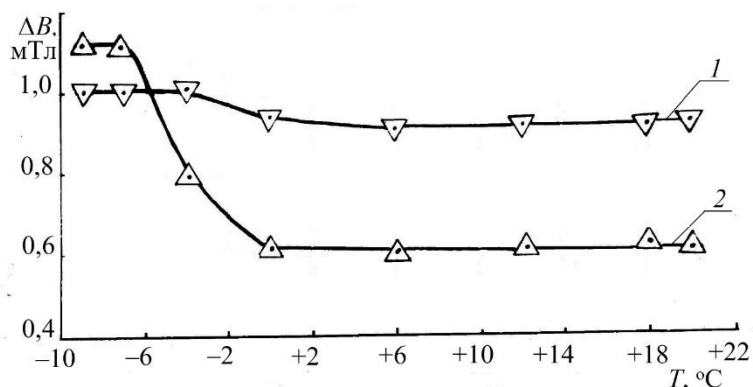


Рисунок 2. Зависимость полуширины ΔB широкой составляющей спектра ЯМР ^1H нативных образцов ВАТ, возрастом три года, при различных углах ориентации Θ : 0° (1), 90° (2)

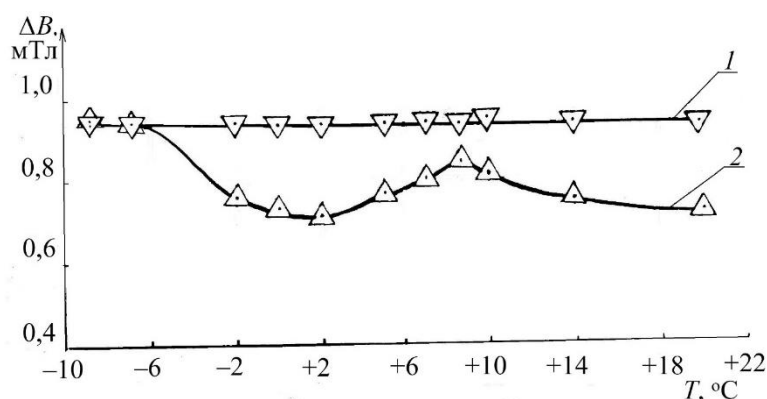


Рисунок 3. Зависимость полуширины ΔB широкой составляющей спектра ЯМР ^1H образцов ВАТ, возрастом 3 года, обработанных 65 %-ным раствором трет-бутилового спирта, при различных углах ориентации Θ : 0° (1), 90° (2)

Анализ полученных данных показывает, что полуширина спектров нативных и обработанных образцов при ориентации $\Theta = 0^\circ$ с понижением температуры меняется незначительно (рис. 2, 3). Полуширина спектров нативных образцов ВАТ при ориентации $\Theta = 90^\circ$ имеет скачок при понижении температуры в области от -1 до -7°C , что, по-видимому, связано с фазовым переходом системы коллаген-вода [10]. Полуширина спектров образцов ВАТ, обработанных водным раствором трет-бутилового спирта, при $\Theta = 90^\circ$ имеет наряду со скачком в области от -1 до -7°C , локальный максимум при температуре $+9^\circ\text{C}$, что, по-видимому, связано с фазовым переходом раствора трет-бутилового спирта. Полученные данные свидетельствуют, что колебания групп $>\text{C}\text{H}_2$ обладают ориентационной зависимостью. При этом угол между плоскостью колебаний протон-протонных векторов для большинства групп $>\text{C}\text{H}_2$ и направлением оси волокон близок к прямому, что обуславливает наличие слабой температурной зависимости спектров обработанных и нативных образцов при ориентации $\Theta = 0^\circ$ и наличие скачка полуширины спектра в температурном интервале от -7 до -1°C (рис. 2, 3), т. е. при фазовом переходе системы коллаген-вода при замерзании [10]. Сравнительный анализ спектров нативного и обработанного образцов ВАТ по формулам (1) и (2) показывает, что обработка водным раствором трет-бутилового спирта приводит к понижению подвижности структурных элементов макромолекулы коллагена. Полуширина спектров при ориентации $\Theta = 90^\circ$ в точке фазового перехода водного раствора трет-бутилового спирта значительно возрастает и имеет локальный максимум. Некоторое превышение полуширины спектров ЯМР ^1H при ориентации $\Theta = 90^\circ$ обработанных образцов над

полушириной нативных образцов наблюдается в целом по всему температурному интервалу от +20 до -5 °С (рис. 2, 3).

Результаты и обсуждение

На основе полученных результатов можно сделать вывод, что подвижность структурных элементов макромолекулы коллагена имеет ориентационную зависимость. Плоскость колебаний их перпендикулярна направлению оси волокон коллагена. На подвижность молекулярных цепей коллагена влияет, наряду с температурой, вязкость пластификатора, заполняющего межфибрилярное пространство и взаимодействующего с элементами молекулярной структуры коллагена, т.е. подвижность молекулярных цепей коллагена очевидно имеет ориентационный броуновский характер.

Изменение акустических характеристик дермы шкуры в процессе выделки.

Разрушение или диспергирование твёрдых тел, в том числе и дермы шкуры, можно рассматривать как термофлуктуационный процесс, активированный механическим напряжением [15]. При этом первоначальный участок зависимости усилие-удлинение S-образной формы, на котором преимущественно осуществляется изменение межатомных расстояний и валентных углов, по-видимому, определяется снижением энтропии аморфного волокнистого материала за счёт ориентационной упорядоченности волокон и уменьшения подвижности макро- и надмолекулярных сегментов. Известно, что подвижность сегментов полимерной цепи носит характер случайного блуждания [16]. Выполненные нами эксперименты установили ориентационный характер и позволяют определить порядок частоты подвижности молекулярных сегментов коллагена, исходя из спектроскопического правила, что для разрушения тонкой структуры спектра частота возмущающего воздействия, т.е. частота подвижности сегментов коллагена должна быть больше, чем расстояние между компонентами тонкой структуры, в нашем случае приращение полуширины спектра ЯМР ^1H , при переходе из заторможенного в подвижное состояние. Анализ данных (рис. 2, 3) показывает, что эта величина имеет порядок:

$$\Delta\nu = \gamma \times \Delta B_k; \quad (3)$$

где γ — гиромагнитная постоянная;

ΔB_k — приращение полуширины спектра ЯМР ^1H образцов ВАТ при переходе элементов структуры коллагена из заторможенного в подвижное состояние.

Расчёт по приведенной формуле (3) и данным (рис. 2, 3) даёт порядок величины частоты подвижности сегментов коллагена, которая составляет около 20 кГц.

Рассматривая процесс колебания полимерной цепи элемента структуры дермы шкуры, закреплённой в двух точках, как последовательное перемещение составляющих её сегментов, можно определить порядок длины элемента структуры полимерной цепи между точками закрепления:

$$l_s = (\Delta l_s \times f_s) / f_c; \quad (4)$$

где Δl_s — длина элементарного сегмента полимерной цепи;

f_s — частота колебания элементарного сегмента полимерной цепи;

f_c — частота колебания элемента структуры дермы шкуры.

Определяя длину элементарного сегмента полимерной цепи коллагена, равной величине проекции длины аминокислотного остатка между связями -C-C-, на ось триполипептидной спирали и частоту колебаний элементарного сегмента, равной 20 кГц, будем иметь:

$$l_s = (2.86 \times 10^{-10} \times 2 \times 10^4) / f_c = 5.72 \times 10^{-6} / f_c; \quad (5)$$

где l_s — длина элемента структуры, в м.

Очевидно, $1/f_c$ равно времени релаксации структуры дермы кожи. Из уравнения (5), зная время релаксации или линейные размеры, можно определить линейные размеры или частоты случайных блужданий, соответственно, элементов структуры дермы кожевенно-мехового сырья, кожи и кожаной ткани. Например, основным размерам фибрилл коллагена дермы кожи: 1.5; 5.0; 10.0; 30.0; 65.0 нм [11] будут соответствовать частоты порядка: 3.8×10^3 , 1.1×10^3 , 572, 190, 88 Гц. Молекуле тропоколлагена длиной 280 нм соответствует частота порядка 20 Гц. Элементам макроструктуры дермы кожи соответствуют частоты ниже 20 Гц. Наличие локального максимума релаксации остаточного напряжения хромовой кожи — 10 мин. [17], может соответствовать из формулы (5) формально рассчитанным элементам структуры порядка 3.4 мм, что совпадает с максимумом распределения пучка волокон дермы кожи коровы из работы [12]. Анализ зависимости распределения длин пучков волокон дермы кожи коровы из работы [12] показывает, что количество пучков волокон с длиной 3.4 мм имеет статистическую частоту 20 %. При уменьшении длины пучков до 0.8 мм она линейно снижается до 1.8 %. Частоты этого интервала будут равны от 1.7×10^{-3} до 7.2×10^{-3} Гц, что определяет время релаксации от 10 до 2.3 мин соответственно. Расчёт частот для интервала диаметров волокон дермы кожи от 5 до 200 мкм по формуле (5) даёт величины 0.03–1.1 Гц.

Низкочастотная активация жидкостных процессов обработки кожевенно-мехового сырья приводит к вынужденным колебаниям элементов структуры дермы кожи. Акустические воздействия на волокнистые материалы и полимеры, в том числе на дерму кожи, подробно исследованы в работах^{1,2,3}. Исследованы акустические характеристики дермы кожи в растворах желатины в диапазоне частот от 10^{-4} Гц до 1000 МГц. При исследовании релаксационного модуля упругости дермы кожи крупного рогатого скота получена экстремальная зависимость его от частоты. В интервале частот от 0.05 до 200 Гц наблюдают максимум его при частоте 0.5 Гц и локальный максимум на частоте 22 Гц². Это, по-видимому, может соответствовать элементам дермы кожи, согласно формуле (5), от 11.4 мкм до 260 нм, что близко к размерам диаметра волокон структуры и длины макромолекулы коллагена дермы кожи. Поглощение энергии акустических волн структурными элементами структурными элементами дермы кожи переводит их в возбуждённое состояние и может вызвать процессы диспергирования, ускорения массопереноса и активации химических реакций. Зависимость поглощения энергии акустических колебаний позволяет обоснованно выбрать частотный диапазон механической активации выделки кожи и меха². Поглощение энергии в волокнистых материалах может быть качественно определено по коэффициенту механических потерь, который характеризует отношение вязких потерь к динамическому модулю упругости^{1,2}.

Акустические характеристики дермы кожи крупного рогатого скота достаточно подробно исследованы в работе². Для уточнения акустических свойств кожаной ткани исследовали изменение акустических характеристик шубной овчины в процессе её выделки. В качестве показателя акустических свойств кожаной ткани, характеризующего поглощение энергии, использовали коэффициент механических потерь [18]^{1,2}. Анализ коэффициента

¹ Жихарев А.П. Разработка методов исследования материалов для одежды и обуви в широком интервале температур: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1980. 214 с.

² Петрук Ю.В. Исследование структурно-механических свойств кожи: Дис. ... канд. техн. наук. М., 1983. 191 с.

³ Бородин В.Н. Исследование поглощения продольных ультразвуковых волн в концентрированных растворах полимеров на частотах 0,2–1000 МГц: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Ленинград, 1974. 136 с.

механических потерь, как соотношения динамического модуля упругости E_1 и динамического модуля вязких потерь E_2 , приводит к приближенному выражению:

$$\operatorname{tg} \delta = E_2/E_1 = f_r \times \Delta f / (f_r^2 + \Delta f_r^2/8) \approx \Delta f / f_r; \quad (6)$$

где f_r — резонансная частота;

Δf — ширина амплитудно-частотной характеристики на уровне 0.707 от максимальной амплитуды вынужденных резонансных колебаний консольно закреплённого образца.

В случае существования аномальной дисперсии E_1 и E_2 кожаной ткани в исследуемом диапазоне частот, аналогично кожи [19], зависимость:

$$\Delta f = F(f_r); \quad (7)$$

очевидно, должна иметь экстремальный характер. Исследование свойств кожаной ткани овчины в сырье свидетельствует об отсутствии аномальной дисперсии E_1 и E_2 в области низких частот². С целью изучения изменения акустических характеристик дермы шкуры овчины после жидкостных, а также механических операций выделки кожи провели испытания образцов кожаной ткани в диапазоне частот от 0.9 до 178 Гц по методике и на оборудовании, описанным в работах [18]². Образцы кожаной ткани отбирали случайным образом из шубных овчин, обработанных на операциях выделки типовой технологии обработки шубных овчин. Результаты акустических испытаний обрабатывали программой синтеза моделей многомерного сложного объекта по данным натуральных испытаний, реализующей алгоритм метода группового учёта аргументов [20]. В результате обработки экспериментальных данных получена зависимость (7) в виде логарифмического полинома на экзаменационной последовательности с относительным среднеквадратическим отклонением (СКО) равным 0.113 (количество точек (опытов): общее — 90, обучающих — 50, проверочных — 20, экзаменационных — 20):

$$\Delta f = 0.134 \times \rho^{-0.136} \times f_r^{1.045}; \quad (8)$$

где ρ — плотность образца, г/см³.

Анализ полученной зависимости (8) показывает, что аномалии дисперсии E_1 и E_2 кожаной ткани овчины в частотном диапазоне от 0.9 до 178 Гц отсутствуют. При этом коэффициент механических потерь повышается с ростом резонансной частоты и понижается при увеличении плотности образца, см. формулы (6) и (8). На верхней границе исследованного частотного диапазона при плотности образца 0.688 г/см³ расчёт по формуле (8) даёт значение 30.84 Гц, на нижней границе при плотности 0.920 г/см³ — $\Delta f = 0.12$ Гц. Отсюда коэффициент механических потерь, рассчитанный по формуле (6), будет равен 0.172 и 0.133 соответственно, т. е. коэффициент в указанном частотном диапазоне меняется незначительно.

Заключение

Методом ЯМР ¹H был определён порядок величины частоты подвижности сегментов коллагена, которая составляет около 20 кГц.

На основании полученной частоты и с учётом структуры коллагена выведена зависимость частоты от геометрической величины элементов структуры коллагена.

Использование полученной зависимости позволяет рассчитывать частоты механохимического воздействия на структурные элементы дермы шкуры для интенсификации процессов выделки кожи и меха.

Полученные результаты акустических исследований дермы шкуры позволяют сделать вывод, что активизацию процессов выделки кожи и меха при виброжидкостной обработки для

интенсификации воздействия на макро- и надмолекулярном уровнях целесообразно проводить в частотном диапазоне от $1,7 \times 10^{-3}$ до 90 Гц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Комиссаров С.А., Машкина В.А., Машкин М.Н., Комиссаров А.С., Комиссарова Е.С. Организация новой высокоэффективной виброжидкостной технологии выделки кожи // Кожевенно-обувная промышленность. 2000. № 3. С. 30.
- 2 Аппарат для непрерывной поштучной жидкостной обработки кожевенного сырья и полуфабриката // Советский патент 1989 года по МПК С14С15/00.
- 3 Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М.: Легкая индустрия, 1971. 527 с.
- 4 Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
- 5 Гуль В.Е., Кулезнев В.Н. Структура и механические свойства полимеров. М.: Высшая школа, 1972. 232 с.
- 6 Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений — 3-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. 384 с.
- 7 Лебедева В.Н., Андрианова Г.П. Кинетика сорбции и диффузии воды в коллагене // Химия и технология кожевенного и мехового производства: темат. сб. науч. тр. МТИЛП, 1979. С. 72–76.
- 8 Яковлев И.И., Николаев А.В. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука, 1975. 190 с.
- 9 Вода в полимерах. Ред. С. Роулэнд / Пер. с англ. к.х.н. А.Л. Иорданского, к.х.н. В.С. Лифшица, под ред. д.х.н. Г.Е. Заикова. М.: Мир, 1984. С. 202–220.
- 10 Габуда С.П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. Новосибирск: Наука, 1978. 160 с.
- 11 Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха / С.А. Павлов, И.С. Шестакова, А.А. Касьянова; под общ. ред. С.А. Павлова, — 2-е изд. перераб. и доп. М.: Легкая индустрия, 1976. 528 с.
- 12 Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова: монография. М.: Легкая индустрия, 1980. 232 с.
- 13 Gutowsky H.S., Pake G.E. Structural investigations means of nuclear magnetism. 2. Hindered rotations in solid 2. // J. Chem. Phys., 1950. V. 18. P. 162–170.
- 14 Лундин А.Г., Габуда С.П. Влияние реориентации молекул вокруг осей второго порядка на спектры ЯМР // ДАН СССР, 1968. Т. 178. С. 641–645.
- 15 Кутянин Г.И., Уруджев Р.С. Термостойкость и износостойкость кожи. М.: Легкая индустрия, 1973. 163 с.
- 16 Бурлацкий С.Ф., Овчинников А.А. Новый метод в статистике полимерной цепи с исключённым объёмом // ДАН СССР, 1986. Т. 286. С. 617–621.

- 17 Гвоздевская В.А., Адизегалов Л.И., Шварц А.С. Влияние начальной деформации на релаксационные свойства хромовой кожи // Кожевенно-обувная промышленность, 1982. № 8. С. 58.
- 18 Жихарев А.П. Методические указания к лабораторной работе «Акустические свойства материалов легкой промышленности» для студентов технологического факультета специальностей 1108 и 1113. М.: МТИЛП, 1979. 12 с.
- 19 Смирнов А.П., Жихарев А.П. Динамические свойства кожи в непрерывном диапазоне частот от 1 до 200 Гц // Химия и технология кожевенного производства: темат. сб. науч. тр. МТИЛП, М.: ЦНИИТЭИлегпром, 1979. С. 134–136.
- 20 Ивахненко А.Г. Системы эвристической самоорганизации в технической кибернетике. Киев: Техника, 1971. 372 с.

Mashkina Valentina Alexandrovna

Moscow State University of Food Production, Moscow, Russia

E-mail: vmashkina@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6792-8960>

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=725306

Mashkin Mikhail Nikolaevich

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

E-mail: mnmashkin@yandex.ru

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

RSCI: https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=112638

Research of the mobility of molecular chains of collagen in samples of the Achilles tendon of cattle and sheepskin leather tissue

Abstract. The mobility of molecular chains of collagen was studied by the method of nuclear magnetic resonance on protons of samples of the Achilles tendon of cattle. To study the nature of the mobility of molecular chains of collagen, a 65 % aqueous solution of tert-butyl alcohol was used as a plasticizer, having a phase transition temperature in the range from 5 to 10°C. Achilles tendon samples of three-year-old cattle weighing 0.3 g were used as samples containing collagen. Analysis of the data obtained shows that the half-width of the spectra of native and treated samples with an orientation coinciding with the orientation of the magnetic field changes slightly with decreasing temperature. The half-width of the spectra of native samples of the Achilles tendon of cattle, when oriented perpendicular to the direction of the magnetic field, has a jump with decreasing temperature in the range from -1 to -7°C. The half-width of the spectra of cattle Achilles tendon samples treated with an aqueous solution of tert-butyl alcohol, when oriented perpendicular to the direction of the magnetic field, along with a jump in the region from -1 to -7°C, has a local maximum at a temperature of +9°C. The data obtained indicate that the vibrations of the groups of collagen molecules have an orientational dependence. The results of the study by the method of nuclear magnetic resonance on protons made it possible to determine the order of magnitude of the frequency of the mobility of collagen segments, which is about 20 kHz. To clarify the acoustic properties of leather fabric, the change in the acoustic characteristics of a sheepskin coat during its dressing was studied. As an indicator of the acoustic properties of the skin tissue, the mechanical loss coefficient characterizing the absorption of energy was used. An analysis of the dependence obtained shows that in the frequency range from 0.9 to 178 Hz, there is no anomalous behavior of the characteristics of sheepskin leather fabric. The mechanical loss coefficient increases with increasing resonant frequency and decreases with increasing sample density, and the coefficient in the indicated frequency range changes insignificantly. Based on the results obtained, the frequency range of mechanical effects in the mechanochemical processes of leather and fur dressing is substantiated.

Keywords: collagen; sheepskin; mechanochemistry; nuclear magnetic resonance; Achilles tendon; mobility of polymer chain segments; spectrum of broad lines of nuclear magnetic resonance