

УДК 541.49:645.024

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КОЛЛАГЕНА И ОБРАЗОВАНИЕ ПОПЕРЕЧНЫХ СШИВОК ПРИ ДУБЛЕНИИ

В.И. Чурсин

Исследовано водопоглощение пленок желатина, продуктов растворения коллагена, голяя после обработки их реакционноспособными соединениями. Оценено влияние природы и расхода дубителя, а также уровня структуры коллагена на образование поперечных сшивок при дублении.

При исследовании сложных процессов, на которые воздействует большое количество факторов, в частности, процесса дубления, необходимо учитывать характер и интенсивность проведения подготовительных процессов. Известно, что свойства наиболее близкого к коллагену аналога - желатина существенно зависят от способа его получения, что сказывается на способности этого белкового материала взаимодействовать со структурирующими агентами. В работе [1] показано, что кислоторастворимый коллаген в большей степени сшивается при введении водного раствора карбодимида, чем при обработке глутаровым альдегидом. Напротив, щелочной желатин, имеющий молекулярную массу 100000, обработанный глутаровым альдегидом с расходом 0,1 %, более устойчив к гидролитическому расщеплению 0,05 М трис-коллагеназой, чем желатин, сшитый карбодимидом с расходом 1 %.

Для выяснения влияния степени дезагрегации структуры коллагена на его способность к образованию поперечных сшивок при обработке дубящими соединениями различной химической природы было проведено исследование водопоглощения желатиновых пленок и пленок, полученных из продуктов растворения коллагена (ПРК). Пленки получали из соответствующих растворов методом полива на стеклянную подложку. Сушку проводили на воздухе в течение трех суток. Затем пленки обрабатывали водным раствором структурирующего агента при расходе 1, 3, 6 % от массы образца, вновь высушивали и выдерживали в течение суток при постоянной влажности. После определения исходной массы образцы помещали в пробирки диаметром 20 мм и заливали дистиллированной водой. Водопоглощение пленок определяли по приресту массы образца, отнесенному к первоначальной массе. В качестве дубителей использовали: диметилдидиамида янтарной кислоты (ДЯК), диметилдидиамида малоновой кислоты (ДМК), карбамол ЦЭМ, глиоксаль и формальдегид.

Результаты исследований приведены на рисунке. Сравнение представленных зависимостей свидетельствует о том, что по отношению к желатину

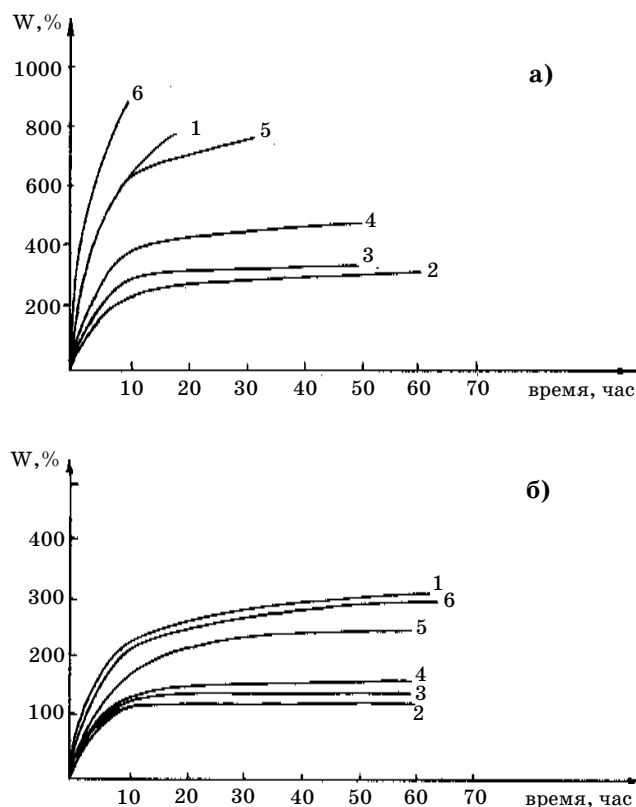


Рис. 1. Кинетика влагоемкости пленок желатина (а) и ПРК (б), обработанных растворами:

1 - исходная пленка, 2 - формальдегида, 3 - глиоксала, 4 - карбамола ЦЭМ, 5 - ДЯК, 6 - ДМК

наибольшей структурирующей способностью обладает формальдегид, наименьшей - диметилгольные производные янтарной и малоновой кислот. В этой серии экспериментов достаточно четко прослеживается тенденция зависимости интенсивности сшивания от размеров структурирующего агента, в частности, от длины цепочки углеродных атомов, или «каретки», как обозначено, например, в работе [2]. Аналогичная тенденция отмечена и при структурировании пленок ПРК.

Желатиновые пленки, в отличие от пленок ПРК, уже через 10 часов переходят в раствор и становятся механически непрочными. На наш взгляд,

одним из факторов, обуславливающих меньшую степень структурирования желатина, является уменьшение количества амидных групп, гидролизующихся в процессе получения желатина из коллагена, до карбоксильных. По данным [3] число амидных групп в коллагене в 2-5 раз больше, чем в желатине. Структурирование ПРК, в большей степени сохранивших исходную конформацию коллагеновых молекул, приводит к увеличению стабильности пленок и предохраняет их от разрушения при более длительном воздействии. Доказательством образования прочных поперечных сшивок при дублировании ПРК является анализ продуктов распада методом ультрафиолетовой спектроскопии. Установлено, что в водных вытяжках желатина, выдублированного глиоксальем с расходом 1 %, наблюдается интенсивная полоса поглощения при длине волны 216 нм, соответствующая продуктам распада белков. Однако в водных вытяжках пленок, структурированных глиоксальем ПРК, такая полоса отсутствует.

Достаточно интересным представляется сравнение сшивающей способности реакционных соединений по отношению к водным растворам желатина, ПРК и голя, представляющему уже иной уровень структуры. Выявлено, что при увеличении расхода дубителей для обработки желатина и ПРК степень структурирования увеличивается, а показатель влагоемкости пусть незначительно, но снижается. При обработке голя показатель влагоемкости увеличивается независимо от типа и расхода дубителя. Таблица свидетельствует об этом достаточно наглядно.

Вероятно, значительная разница в водопоглощении образцов пленок желатина и ПРК, в отличие от голя, обработанного сшивающими агентами, обусловлена большей интенсивностью взаимо-

действия с водорастворимыми объектами за счет способности пространственной структуры этих продуктов принимать наиболее выгодное расположение молекулярных цепей для образования межмолекулярных мостичных связей. При модификации голя доступность функциональных групп коллагена в значительной степени определяется, при прочих равных условиях, размером молекулы дубителя и его реакционной способностью. Однако, в любом случае, часть молекул участвует в образовании сшивок, часть - закрепляется монофункционально, а некоторая часть их отлагается на поверхности волокон коллагена, что и является причиной увеличения влагоемкости с ростом расхода дубящих соединений.

Таблица

Водопоглощение (24-часовое) пленок желатина, ПРК и голя

Расход дубителя	Водопоглощение, %		
	желатин	ПРК	голье
без обработки	650	250	83
формальдегид			
1 %	310	230	118
3 %	189	209	121
6 %	147	152	136
глиоксаль			
1 %	252	103	84
3 %	220	90	104
6 %	150	65	108
карбамол ЦЭМ			
1 %	280	147	74
3 %	240	130	82
6 %	170	100	91
ДМК			
1 %	360	238	90
3 %	260	214	107
6 %	198	123	110

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tonigata K., Burozak K., Shiroki K.* Crosslinking and biodegradation of nature and denaturated collagen «Polymer Preprints», 33, № 8, 1992, p. 534-535.
2. *Scholnick F., Liao L., Brown E.M.* Crosslinking of collagen with dicarboxylic acids «JALCA» 87, № 9, 1992, p. 333-338.
3. *Завлин П.М.* Целенаправленный синтез органических соединений для производства и обработки кинофотоматериалов. Журнал прикладной химии, т. 66, вып. 11, 1993, с. 2531-2536.

Центральный научно-исследовательский институт
кожевенно-обувной промышленности, г. Москва

Получено 01.03.95 г.

STRUCTURAL FEATURES OF COLLAGEN AND FORMATION OF THE NETWORK BY CROSSLINKING THEREOF

V.I.Chursin

Water absorption by films of gelatin, products of collagen dissolving and depilated hide treated by tanning agents has been measured. Influence of the chemical nature and amount of the agents as well as a level of the collagen structure on the network formation is characterized.