**Горбачов Анатолій Андрійович. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки. : Дис... д-ра наук: 05.19.05 - 2002.**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | Горбачов А.А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки. – Рукопис.  Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.19.05 – технологія шкіри та хутра. – Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, 2002.  В результаті комплексних досліджень фізико-хімічного впливу різних речовин на колаген з позиції термодинаміки розроблено наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену, що дало можливість знайти нові технічні рішення перетворення дерми на шкіру. Теоретично виведені й експериментально доведені функціональні залежності виходу шкір по площі від їхніх фізико-механічних показників та дзета-потенціалу. Доведено, що причиною утворення дзета-потенціалу є наявність у структурі колагену дерми мінеральних дубителів, p-комплексів органічних дубителів з пептидними групами колагену, солюбілізація біполярних вуглеводнів. Встановлено, що об’єм, який займає дубитель внаслідок вказаної взаємодії, за формою наближається до куба, грані якого співмірні з відстанню між триплетами колагену. В утвореному під час дублення термостійкому зв’язку кожен атом металу має здатність взаємодіяти як з бічними аміно- та карбоксильними, так і з пептидними групами основного ланцюга. Розглянуто явище солюбілізації вуглеводнів у шкірі, як фактор, що визначає об’єм неупорядкованої зони структури колагену дерми та щільність упакування триспіральних спіралей в упорядкованій зоні. Розроблено уявлення та знайдено характеристики граничної поверхні між упорядкованою та неупорядкованою зонами структури колагену. На підставі термодинамічного опису виплавлення похідних колагену, як процесу перетворення вільноз’єднаного високомолекулярного ланцюга колагену на його низькомолекулярні похідні, знайдено залежності показників, що характеризують якість готового продукту. Розроблено методологію створення технологій шкір та похідних колагену. Термодинамічні основи дозволяють створювати ресурсозберігаючі технології із запланованими властивостями готової продукції. | |
| |  | | --- | | 1. На основі термодинамічного опису перетворення колагену дерми на шкіру та його похідні в дисертації представлені теоретичне обґрунтування і вирішення проблеми створення наукових основ технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з запланованими властивостями готової продукції.  Проведені комплексні дослідження з використанням законів Гауса і Больцмана для опису термодинамічних ймовірностей стану колагену та поведінки адсорбованих хімічних матеріалів дали можливість сформулювати та математично виразити раніше невідомі закономірності і положення про перетворення колагену дерми.  2. З урахуванням зміненого рівняння Щукіна-Ребіндера такі найважливіші показники готових шкір як межа міцності при розтягуванні , подовження при розриві та формування об’єму дерми приведені до одного комплексного показника , що характеризує масу сегмента, який припадає на один зв’язок у структурі сухого колагену дерми. Комплексний показник зумовлений особливостями будови колагену й об’ємом М, що займає маса мінерального дубителя за місцем утворення термостійких зв’язків при дубленні . Об’єм, який займає маса дубителя (531-992 г/моль) в результаті взаємодії з колагеном за формою наближається до куба.  На основі термодинамічної залежності опису рухливості структурних елементів колагену як природної полімерної сполуки встановлена функціональна залежність виходу шкір по площі S з комплексним показником : .  Статистичний кореляційний аналіз нормативно-технічної та звітної документації шкіряної галузі, експериментальні дані та теоретичні розрахунки автора підтвердили достовірність існування цієї закономірності.  3. З урахуванням особливостей будови колагену вперше з’ясовано взаємозв’язок між розміром дубильних частинок і співвідношенням упорядкованої та неупорядкованої зон структури білка. Встановлено, що розмір термостійких зв’язків, утворених в процесі дублення, зумовлений об’ємом неупорядкованої зони структури колагену. Дано кількісну оцінку ролі функціональних груп колагену у формуванні структури дерми при дубленні. Взаємодія карбоксильних груп колагену з мінеральними дубителями позитивно впливає на збільшення формування об’єму та термостійкості шкір, а пептидних – негативно. Роль інших активних груп колагену зумовлена специфічністю мінеральних дубителів. В утвореному термостійкому зв’язку кожен атом металу має здатність взаємодіяти з функціональними групами колагену. Ця взаємодія виявляється при сушінні як завершальній стадії формування об’єму дерми. Методом ІЧ-спектроскопічного аналізу доведено, що така взаємодія комплексоутворювальних металів відбувається як із бічними аміно- та карбоксильними, так і з пептидними групами основного ланцюга. Кількість зв’язаних функціональних груп колагену зростає зі збільшенням розміру дубильних частинок. Спрямованість формування об’єму структури дерми в напрямку збільшення площі або товщини шкіри залежить від характеру взаємодії функціональних груп колагену, що беруть участь в утворенні термостійких зв’язків. Різними способами модифікації колагену встановлено, що блокування аміногруп, а також збільшення в структурі колагену дерми кількості карбоксильних та гуанідінових груп при дубленні основними солями хрому або сумішшю солей хрому, цирконію, алюмінію сприяє формуванню об’єму дерми в напрямку збільшення площі.  4. Математичний опис утворення термостійких зв’язків у структурі колагену дерми за аналогією з реакцією поліконденсації при утворенні високомолекулярних сполук дало можливість знайти ряд експериментально-теоретичних залежностей, що визначають подальші граничні значення характеристик мінеральних дубильних сполук та процесу дублення: основність мінерального дубителя, при якій ще можливе дублення, 63,1 %; максимальна довжина термостійкого зв’язку 2 нм; максимально можлива кількість атомів металу в одному термостійкому зв’язку 6 моль; максимально можлива температура зварювання обводненої дерми 129,60С.  5. Уперше розглянуто явище солюбілізації вуглеводнів у шкірі, як фактор, що визначає об’єм неупорядкованої зони структури колагену дерми та щільність упакування триспіральних спіралей в упорядкованій зоні. ІЧ-спектроскопічним методом дослідження доведено, що ущільнення структури колагену при солюбілізації є результатом взаємодії вуглеводнів з NH та CO групами пептидних зв’язків і бічних ланцюгів. Установлено, що в процесі солюбілізації бічні ланцюги колагену беруть участь більшою мірою, ніж групи основного поліпептидного ланцюга. Рівень взаємодії іонізованих карбоксильних груп з вуглеводнями достатній для забезпечення проникаючої здатності основних солей хрому в товщу дерми при хромемульсійному способі дублення.  6. Уперше розроблені уявлення про граничну поверхню між упорядкованою та неупорядкованою зонами структури колагену і процеси, що відбуваються на ній.  Математичний опис термодинамічного стану граничної поверхні та властивостей шкіри привів до виведення функціональної залежності виходу шкір по площі з дзета-потенціалом обводненого колагену у вигляді експонентної функції: S=  Заряд граничної поверхні в структурі колагену дерми залежить від виду та послідовності введення хімічних матеріалів, що використовуються у технологічних процесах. Дзета-потенціал нативного колагену зумовлений рН його ізоелектричної точки. Доведено, що причиною утворення дзета-потенціалу є наявність у структурі колагену дерми солей мінеральних дубителів, p-комплексів органічних дубителів з пептидними групами колагену, солюбілізація біполярних вуглеводнів. При цьому дзета-потенціал на поверхні шкіри є результуючим показником.  7. Уперше доведено, що у разі виникнення дзета-потенціалу внаслідок солюбілізації, на вихід шкір по площі впливає маса солюбілізованої речовини m, що припадає на одиницю утвореного заряду. У разі виникнення дзета-потенціалу внаслідок утворення -комплексів вихід шкір по площі не є функцією утворених зарядів через характер розміщення зазначених комплексів (відстань між ними не перевищує довжини 10 амінокислотних залишків, тобто 2,86 нм, а товщина подвійного електричного шару = 0,6 нм). Це підтверджено наслідком залежності по п. 6: . При цьому встановлено, що величина поверхневого натягу на граничній поверхні між структурними зонами колагену дерми залежить від виду сировини та віку тварини. Зі збільшенням віку поверхневий натяг зменшується, що призводить до збільшення рухливості триспіральних спіралей одна щодо одної на граничній поверхні та визначає розклинювання колагенових волокон внаслідок солюбілізації жирувальних матеріалів і органічних дубителів, впливаючи при цьому на вихід шкіри по площі. Апроксимація залежності та її висновку підтверджують їх достовірність.  8. Теоретичні положення стали основою розробки способу дублення, що передбачає фіксацію гексаметилентетраміном граничної поверхні між упорядкованою та неупорядкованою зонами структури колагену дерми. У способі використали здатність зазначеної речовини виділяти формальдегід у кислому середовищі при пікелюванні або хромовому дубленні. За експериментальними даними встановлено, що гексаметилентетрамін доцільно використовувати для підвищення основності комплексних солей хрому на волокні дерми при хромовому дубленні. Цей спосіб відповідає взаємозв’язку виходу шкір по площі з вмістом жирових речовин у шкірі: ,  Отримане розрахунковим шляхом значення показника (0,78 Дж/м2) істотно не відрізняється від показника для шкір із сировини ВРХ масою понад 20 кг, а величина m менша від значення показника, отриманого за діючою технологією ЗАТ “Возко”. Це стало результатом фіксації граничної поверхні між упорядкованою та неупорядкованою зонами структури колагену дерми гексаметилентетраміном при підвищенні основності основних солей хрому під час дублення.  9. Встановлено, що солі хрому, які перебувають в термостійкому зв’язку в структурі колагену дерми, також здатні брати участь у солюбілізації. Це чітко спостерігається при використанні перед дубленням поверхнево-активних речовин: катіонної (барвамід) та амфотерної (циклімід). Барвамід солюбілізує на граничній поверхні між упорядкованою та неупорядкованою зонами структури колагену. При дубленні, а потім при подальшому жируванні аніонними жирами відбувається нейтралізація позитивно заряджених груп барваміду. Надлишок аніонних жирів створює передумову для локалізації негативно заряджених груп на граничній поверхні, солюбілізації вуглеводнів і, як наслідок, приводить до розширення граничної поверхні та збільшення виходу шкір по площі.  У разі використання цикліміду виключена можливість солюбілізації ПАР на граничній поверхні в силу того, що в її молекулі міститься карбоксильна група, яка входить в комплексну сферу солі хрому. У результаті при подальшому жируванні відбувається нейтралізація позитивно заряджених груп цикліміду безпосередньо в області розташування термостійких зв’язків. Область відкладення основних солей хрому при дубленні обмежена, тому масова частка сорбованого жиру в цьому випадку також обмежена і менша, ніж при використанні барваміду. Роль позитивно заряджених груп при хромовому дубленні однакова при використанні як однієї, так і іншої ПАР, що виражено в тенденції збільшення виходу шкір по площі залежно від мольного добутку витрат емульгатора та гідроксильних груп, внесених сіллю хрому.  10. Встановлено, що в післядубильних процесах взаємодія ферментів з колагеном можлива тільки в упорядкованій зоні в результаті проникнення ферментів через граничну поверхню. Молекули барвників представляють систему послідовних одинарних та подвійних зв’язків (включаючи бензольні кільця), електрони яких перебувають в спряженому стані й здатні утворювати p-комплекси з функціональними групами колагену. Через утворення великої кількості таких комплексів можливе виникнення позитивного дзета-потенціалу, у якому протиіоном є безпосередньо барвник. Підтвердженням цього служать дані по зміні дзета-потенціалу в післядубильних процесах в умовах ЗАТ “Возко”. З’ясовано, що збільшення кількості ароматичних кілець у молекулі барвника сприяє підвищенню жорсткості шкір.  11. На підставі уявлень про вільноз’єднаний ланцюг в колагені при виплавленні його похідних знайдено залежності, які дали можливість виявити особливості впливу на колаген дерми ферментів та їхню інактивацію. Уперше встановлено, що вплив ферментів на білок у розчині можна віднести до фізичних процесів, а на волокні дерми – до хімічних, тому що енергія активації процесу в першому випадку не перевищує 10, а в другому становить 70 ккал/моль. На підставі термодинамічного опису процесів виплавлення похідних колагену розглянуто явище впливу ферментів до і після досягнення температури зварювання колагену дерми, розроблено способи одержання клею та желатину з різних колагенвмісних відходів.  12. Оцінка полідисперсності клею після короткочасного сушіння бульйонів при 95-1500С показала, що водночас з переважаючою деструкцією, спостерігається деяке зшивання молекул білка. У результаті розроблено спосіб підвищення якості клею з використанням водорозчинних реагентів (диепоксидної смоли, пероксиду водню, уротропіну), які в умовах температурного сушіння або УФ опромінення сприяють зшиванню молекул білка. За даними ІЧ-спектроскопії та диференційно-термічного аналізу розподіл зшиваючих ковалентних зв’язків як між молекулами, так і всередині їх, рівноймовірний, оскільки зшивання відбувається по пептидних групах головних ланцюгів білка. При підвищених витратах реагентів, які зумовлюють утворення значної кількості зшиваючих зв’язків, зменшується рухливість молекул білка. З метою запобігання цьому явищу витрати зшиваючих реагентів визначають за виведеною автором залежністю, що забезпечує підвищення в’язкості до 70Е, тобто одержання високосортних похідних колагену.  13. Теоретичні закономірності та положення, виведені автором, стали основою розробки методології створення як окремих процесів, так і технології в цілому. Результати досліджень на основі термодинаміки дозволяють створювати ресурсозберігаючі технології шкір та похідних колагену із запланованими властивостями. Так, нова технологія виробництва еластичних хромових шкір для верху взуття, що передбачає фіксацію при дубленні граничної поверхні між упорядкованою та неупорядкованою зонами структури колагену дерми гексаметилентетраміном, забезпечує не тільки високу якість готової продукції, а й зниження витрат хімічних матеріалів на 30 % порівняно з діючою технологією ЗАТ “Возко”.  14. Досвід промисловості щодо використання розроблених способів одержання клею та желатину вищих сортів показав, що економічний ефект становить 713 грн. на 1 т похідних колагену, а результати впровадження нових технологій виробництва хромових шкір для верху взуття , у тому числі еластичних – 28310 грн. на 1 млн. дм2 готової продукції. При цьому величина відвернутого екологічного збитку внаслідок впровадження технологій складає відповідно 30,7 грн. на 1 т похідних колагену та 3440 грн. на 1 млн. дм2 шкір. | |