

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ КОЛЛАГЕНОВЫХ ПЛЕНОК

В.М. Горбатов, П.М. Голованова, Н.Н. Тузова, Л.Р. Макарова, Г.М. Язикова.
ВНИИМП, Москва, СССР. В.К. Смирнов, И.А. Мартемьянова, Е.В. Елисеева,
Т.П. Бочарова. ВНИИ текстильно-галантерейной промышленности, Москва

Изучение особенностей структуры и свойств принудительно растворенного коллагена освещено как научным аспектом, так и перспективами его промышленного использования.

Известно, что основные показатели физико-химических и структурно-механических свойств растворов коллагена и получаемых на их основе искусственных пленочных материалов зависят от степени разрушения молекулярной структуры зрелого коллагена в процессе его предварительной обработки /1-3/. Поэтому было изучено структурообразование в пленках, полученных из растворов коллагена, подвергнутых различной модификации.

Исследовали пленки, полученные из растворов коллагена ферментативного (ФРК) /4/ и щелочно-солевого (ПРК) /3, 5/ способов растворения коллагенсодержащего сырья и нативного кислоторастворимого коллагена (ТК). Растворы коллагена модифицировали введением регулятора вязкости (раствора метилцеллулозы (МЦ)) и дубителей. Пленки отливали на полистиленовой подложке с последующей сушкой при комнатной температуре.

Структуру пленок исследовали методами растровой электронной микроскопии (электронный микроскоп JEM-100CX с приставкой "Стереоскан") и рентгеноструктурного анализа (установка УРС-2,0, излучение $\text{Cu K}\alpha$, отфильтрованное Ni фильтром). Плотность образцов определяли флотационным методом с точностью $\pm 0,001 \text{ г}/\text{см}^3$; паропроницаемость - в соответствии с методом, изложенным Дергуновой А.А. и

Шишкай Н.Н. /6/.

Из различных физических методов, используемых для изучения структуры коллагена, широкое применение нашли рентгеноструктурный анализ и растровая электронная микроскопия. Характерным признаком рентгенограммы коллагена при съемке под большими углами является наличие трех ярко выраженных колец δ интерференционным межплоскостным расстоянием (a) $2,8-2,9; 4,3-4,6$ и $10-12,9 \text{ \AA}$. Из них два интерференционных колца ($10-12,9$ и $2,8-2,9 \text{ \AA}$) - кристаллические, а одно ($4,3-4,6 \text{ \AA}$) - аморфное. Считают, что интерференционные максимумы, равные межплоскостным расстояниям $2,8-2,9 \text{ \AA}$, соответствуют длине одного аминокислотного остатка в цепи, а $4,3-4,6$ и $10-12,9 \text{ \AA}$ соответствуют расстояниям между главными цепями, причем $4,3-4,6 \text{ \AA}$ - в направлении, где боковые цепи отсутствуют, а $10-12,9 \text{ \AA}$ - в направлении расположения боковых цепей /7-10/. Полученные результаты приведены ниже в таблице, на рентгенограммах и электронных микрофотографиях (рис. I-4).

Изображения, представленные на рис. I, показывают, что поверхность пленки ПРК имеет рыхлую, пористую структуру. На рентгенограмме этой пленки на фоне диффузного рассеяния отчетливо видно только два интерференционных колца: узкое, соответствующее межплоскостному расстоянию $2,90 \text{ \AA}$, и широкое - $4,43 \text{ \AA}$. Тогда как третье интерференционное кольцо, вследствие преобладания аморфной части, выражено очень слабо, что не позволяет рассчитать межплоскостное расстояние. В отличие от ПРК рентгенограмма ФРК, также как и рентгенограмма ТК, имеет три четких интерференционных колца, межплоскостные расстояния которых приведены в таблице. Такие различия в рентгенограммах ПРК и ФРК объясняются тем, что в процессе щелочно-солевой обработки происходит разрывление молекулярной структуры и практически полное дезамидирование коллагена, и в обработанном коллагене находится большое количество свободных карбоксильных групп. Увеличение числа активных групп вызывает дополнительную гидратацию и более прочное связывание воды, поэтому упорядоченность структуры коллагена уменьшается. Ферментативное воздействие вызывает меньшее разрывление молекулярной структуры коллагена, так как при ферментативной обработке в первую очередь отщепляются телопептиды, а основная спиральная часть структуры макромолекулы остается неизменной. Таким образом, изучение рентгенограмм свидетельствует о более значительных изменениях молекулярной структуры ПРК по сравнению с ФРК и о более близкой структурной организации ФРК к структуре ТК. Введение в ПРК дубителя приводит к образованию дополнительных ковалентных связей в структуре коллагена, что вызывает повышенное степени упорядоченности и уплотнение структуры пленки и появление на

Показателем
вторичной
энергии

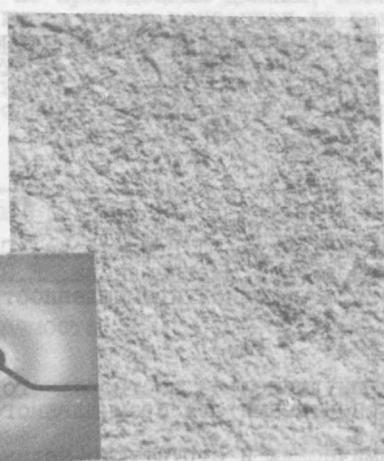
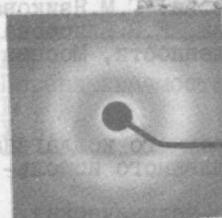


Рис. I. Электронная микрофотография поверхности пленки из ПРК и ее рентгенограмма (Х 1000)

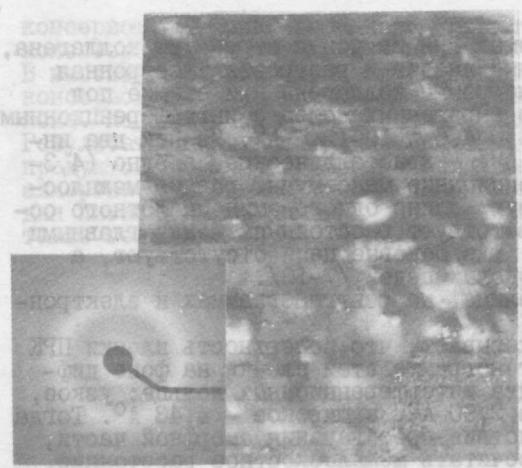


Рис. 3. Электронная микрофотография поверхности пленки из ПРК с добавкой метилцеллULOзы и ее рентгенограмма (Х 600)

Рис. 2. Электронная микрофотография поверхности пленки из ПРК с добавкой дубителя и ее рентгенограмма ($\times 500$)

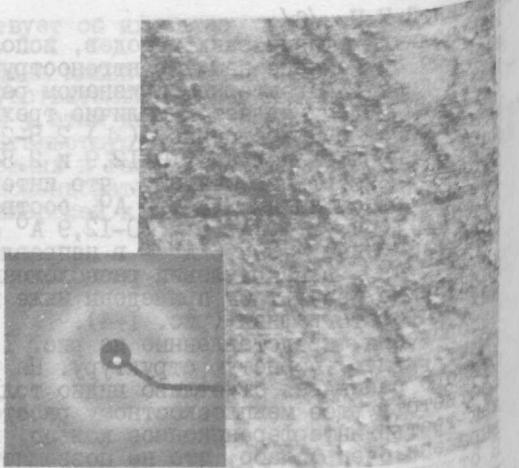


Рис. 4. Электронная микрофотография поверхности пленки из ПФК с добавками метилицеллULOзы и губителья и ее рентгенограмма ($\times 1000$)

рентгенограмме четко выраженной кристаллической интерференции, соответствующей межплоскостному расстоянию 12,75 Å° (рис. 2).

Таблица
Межплоскостные расстояния (d), плотность и паропроницаемость полученных пленок

Образец пленки	Межплоскостные расстояния, Å°				Плотность, г/см³	Паропроницаемость за 24 ч, г/дм²
	d_1	d_2	d_3	d_4		
TK	2,94	4,16	12,16		1,333	-
ПРК	2,90	4,43			1,341	6,40
ФРК	2,90	4,45	12,75		1,327	6,60
МЦ	4,30	6,75	12,26		1,286	6,47
МЦ + дубитель	4,16	6,84	12,46		1,291	5,68
ПРК + дубитель	2,89	4,40	12,75		1,333	5,74
ФРК + МЦ	2,90	4,23	6,85	12,75	1,307	5,50
ПРК + МЦ	2,84	4,12	6,89		1,338	5,13
ПРК + МЦ + дубитель	2,89	4,30	6,94	12,75	1,319	5,01

Использование метилцеллулозы в качестве модифицирующего компонента ПРК и ФРК также способствует дополнительному структурообразованию полученного состава, о чем свидетельствуют данные, приведенные в таблице. Оно обусловлено тем, что основной структурной единицей метилцеллулозы является ангидро-D-глюкоза, а углеводы, как известно, входят в состав молекулы коллагена, связываясь ковалентно с ее полипептидными цепями /10/. При рассмотрении электронной микрофотографии поверхности этой пленки, представленной на рис. 3, видно, что введение в состав ПРК метилцеллулозы не только упрочняет пленку, но и приводит к образованию на ее поверхности отчетливо видимых микронеоднородностей.

Анализ пространственной структуры метилцеллулозы, получаемой действием на натриевые производные целлулозы метилхлорида, показывает, что межплоскостные расстояния на рентгенограммах метилцеллулозы и метилцеллулозы с добавлением дубителя практически не изменяются (таблица). Исследование надмолекулярной структуры коллагеновой пленки, отлитой из состава, содержащего ПРК, метилцеллулозу и дубитель (рис. 4), показывает, что поверхность этой пленки более упорядочена, по сравнению с исходной пленкой (рис. 1) и пленкой ПРК с метилцеллулозой (рис. 3), однако микронеоднородности, вызванные присутствием метилцеллулозы, полностью сохраняются в этой пленке. Рентгенограмма пленки содержит по сравнению с исходной (рис. 1) две дополнительные кристаллические интерференции, наличие которых связано с упорядоченностью структуры коллагена, сопровождающейся процессами кристаллизации. Об изменениях в структуре коллагеновых пленок, вызванных введением модифицирующих добавок, позволяет судить изучение паропроницаемости /11/. Как следует из таблицы, введение в ПРК и ФРК модифицирующих компонентов приводит к общему снижению значений паропроницаемости пленок, причем совместное введение метилцеллулозы и дубителя очень резко уменьшает этот показатель и паропроницаемость снижается с 6,40 до 5,01 г/дм², вследствие образования ковалентных межцепочных связей между функциональными группами коллагена и модифицирующих компонентов. Кроме того, введение модифицирующих компонентов в растворы коллагена способствует уменьшению плотности пленок (таблица), что также свидетельствует об уплотнении структуры коллагена за счет образования дополнительных ковалентных связей. Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что введение в природально растворенный коллаген модифицирующих компонентов способствует упорядоченности и уплотнению его структуры. Это обстоятельство открывает новые перспективные пути использования пленкообразующих составов на основе растворов коллагена в мясной промышленности и медицине, в частности, для получения санитарно-гигиенических защитных покрытий на мясопродуктах, искусственных оболочек для сосисок, ряда лечебных препаратов.

Литература

1. Горбатов В.М., Баблоян О.О., Голованова П.М. и др. Структурно-механические свойства продуктов растворения коллагена. — Материалы XXI Европейского конгресса работников НИИ мясной промышленности, Берн, 1975, с. 173-177.
2. Голованова П.М., Баблоян О.О. Исследование свойств продуктов принудительно-растворения коллагена. — М., Сб. научн. трудов МВА им. Скрябина, 1981,

- с. 33-36.

 3. Баблоян О.О., Голованова П.М., Кирсанова Н.В., Язикова Г.М. Получение пленкообразующего раствора коллагена для формования искусственных оболочек. - М., Мясная индустрия СССР, 1980, № 10, с. 22-23.
 4. А.с. СССР № 511062. Способ производства коллагеновых растворов. / Горбатов В.М., Баблоян О.О., Голованова П.М. и др. Б.И., 1976, № 15.
 5. А.с. СССР № 16228. Способ растворения шкур животных. / Минкин Е.В., Шестакова И.С. Б.И., 1964, № 9.
 6. Дергунова А.А., Шишкина Н.Н. Технология производства колбасных оболочек. - М., Пищевая пром-ть, 1973, 247 с.
 7. Зайдес А.Л. Структура коллагена и ее изменения при обработках. - М., изд-во научно-тех. литерат. РСФСР, 1960, 262 с.
 8. Yamash I.V. Collagen and Gelatin in the Solid State. - "Reviews in macromolecular chemistry", 1972, v. 8, p. 49-104.
 9. Есипова Н.Г. - В сб.: Итоги науки и техники. Сер. молекулярная биология. - М., ВНИТИ, 1973, т. 2, с. 55-131.
 10. Михайлов А.Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. - М., Легкая промышленность, 1980, 232 с.
 11. Рейтлингер С.А. Паропроницаемость полимерных материалов. - М., Химия, 1974, 269 с.