

ТЕХНОЛОГИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

УДК 66.017

DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_12_170

**Г. Р. Рахматуллина, Е. А. Панкова, В. П. Тихонова,
Д. К. Низамова, Л. В. Чапаева, Д. А. Урусова**

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КОЛЛАГЕНСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗРЕЛОСТИ

Ключевые слова: коллаген, степень зрелости, дерма птиц, ИК спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, порометрия, первичная, вторичная, третичная, четвертичная структура.

Благодаря уникальности своей волокнистой структуры коллаген способен придавать тканям организма эластичность, прочность и упругость. По мере развития технологий появлялись разнообразные материалы, полученные на его основе, которые нашли широкое применение во многих сферах человеческой жизни. В настоящее время коллагеносодержащие материалы используются в неизменном (нативном) и в измененном состоянии. Наиболее популярными источниками коллагена являются животные и рыбные объекты, при этом животные, как правило, широко используются человеком в измененном состоянии, например, кожа. В работе исследованы структурные особенности нативных коллагеносодержащих материалов (дерма куриц) с различной степенью зрелости (40 и 540 суток), в связи с стабильным дефицитом кожевенного сырья, для дальнейшего их применения человеком в измененном состоянии, в виде натуральной кожи. Широкий спектр исследований (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, порометрия, электронная микроскопия) позволил провести сравнительную оценку структуры материалов и установить, что изучение образцов неизмененных коллагеносодержащих материалов с различным уровнем зрелости в силу лабильности их структуры и наличия избыточного жира значительно затруднено. Тем не менее выявлено, что образец с высоким уровнем зрелости (540 суток) характеризуется более сформированной (компактной и мелкоячеистой) и стабильной структурной организацией относительно образца с низким уровнем зрелости (40 суток). Поэтому при разработке технологии выделки коллагеносодержащего материала, вследствие перевода его из нативного состояния в измененное, необходимо усилить внимание на удалении избыточного количества жира в подготовительных процессах и режимы обработки (расход химических материалов, продолжительность воздействия) корректировать в зависимости от степени зрелости дермы.

**G. R. Rakhmatullina, E. A. Pankova, V. P. Tikhonova,
D. K. Nizamova, L. V. Chapaeva, D. A. Urusova**

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL FEATURES OF COLLAGEN-CONTAINING MATERIALS WITH DIFFERENT DEGREES OF MATURITY

Keywords: collagen, degree of maturity, avian dermis, IR spectroscopy, X-ray structural analysis, electron microscopy, porometry, primary, secondary, tertiary, quaternary structure.

Due to the uniqueness of its fibrous structure, collagen is able to give body tissues elasticity, strength and elasticity. As technology developed, a variety of materials based on it appeared, which were widely used in various spheres of human life. Currently, collagen-containing materials are used in an unchanged (native) and modified state. The most popular sources of collagen are animals and fish objects. In this work, the structural features of native collagen-containing materials (chicken dermis) with different degrees of maturity (40 and 540 days) were investigated. The dermis of birds is thin (300 to 600 microns), it lacks sweat and sebaceous glands, as a result of which the skin of birds is very dry, but there is a well-developed subcutaneous fatty fiber. The dermis has two layers: superficial and deep. The first layer consists of collagen fibers gathered in small bundles and contains a large number of blood vessels, the second layer consists of thick collagen bundles. The fibers in the dermis are predominantly parallel to the skin surface. A wide range of studies (IR spectroscopy, X-ray spectroscopy, X-ray analysis, porometry microscopy) made it possible to carry out a comparative assessment of the structure of materials and to establish that the study of samples of unaltered collagen-containing materials with different levels of maturity due to the lability of their structure and the presence of excess fat is significantly difficult. Nevertheless, it was found that the sample with high maturity (540 days) is characterized by more formed (compact and finely cellular) and stable structural organization relative to the sample with low maturity (40 days). Therefore, when developing the technology of dressing collagen-containing material, due to its transfer from the native state to the altered state, it is necessary to pay more attention to the removal of excessive amount of fat in the preparatory processes and to adjust the treatment modes (consumption of chemical materials, duration of exposure) depending on the degree of maturity of the dermis.

Введение

Основой коллагеносодержащих материалов является структурный белок – коллаген, в живых организмах он составляет 75 % состава костей, кожи, мышц, связок и т.д. [1]. Благодаря уникальности своей волокнистой структуры коллаген способен

придавать тканям организма эластичность, прочность и упругость. По мере развития технологий появлялись разнообразные материалы, полученные на его основе, которые нашли широкое применение во многих сферах человеческой жизни [2-5]. Еще древние люди научились применять коллаген в своих

целях, используя шкуры животных в быту. В настоящее время коллагеносодержащие материалы нашли свое применение в неизменном (нативном) и в измененном состоянии (клей, желатин, оболочки, пленки, губки, шовный материал, протезы, кожа, мех, различные кормовые продукты и др.). Наиболее популярными источниками коллагена являются животные и рыбные объекты, при этом содержание его в различных тканях заметно отличается (таблица 1) [6].

Таблица 1 – Содержание коллагена в различных объектах

Table 1 – Collagen content in different objects

Наименование объекта	Содержание коллагена, %
кожа морских млекопитающих	свыше 80
соединительная ткань сала китов	от 74 до 88
плавники китов	до 83
ткани сперматозоида органа кашалота	до 89
кожа КРС	80
кожа свиньи	64
кожа цыплят бройлеров	21
кожа рыб	от 2 до 12,6
кости рыб	от 9 до 19
плавательные пузыри рыб	от 0,4 до 11,4
плавники рыб	от 0,8 до 8
чешуя рыб	от 0,8 до 6

Многие из представленных в таблице объектов широко используются в качестве коллагеносодержащих материалов. Однако следует отметить, что кожа птиц также является коллагеносодержащим материалом, кроме того, кожа домашних птиц является массовым отходом птицеводства, что делает этот объект еще более привлекательным для изучения [7]. Несомненным лидером по объемам производства являются куры, именно поэтому кожа курицы выбрана нами в качестве объекта исследования. Данный объект имеет принципиальные отличия от дермы млекопитающих животных, но изучен в недостаточном объеме, что не позволяет объективно оценить перспективы его широкомасштабного использования [8]. Дерма птиц тонкая (от 300 до 600 мкм), в ней отсутствуют потовые и сальные железы, в результате чего кожа птиц очень сухая, однако имеется хорошо развитая подкожно-жировая клетчатка [9, 10]. Дерма состоит из двух слоев поверхностного и глубокого. Первый слой состоит из коллагеновых волокон, собранных в мелкие пучки, и содержит большое количество кровеносных сосудов, второй состоит из толстых коллагеновых пучков. Волокна в дерме расположены преимущественно параллельно поверхности кожи [11, 12]. Еще одной характерной чертой является наличие временных границ в созревании дермы (40 и 540 суток) в зависимости от видовых особенностей [13].

Коллаген характеризуется сложной структурной организацией, в которой выделяют

первичную, вторичную, третичную и четвертичную структуры [14]. Типичные размеры структурных элементов коллагена приведены в таблице 2 [15].

Таблица 2 – Типичные размеры структурных элементов коллагена

Table 2 – Typical sizes of collagen structural elements

Структурные элементы коллагена	Диаметр
α -цепь	0,7 нм
Тропоколлагеновая частица	1,5 нм
Микрофибрилла	4,5 нм
Тропоколлагеновая частица	1,5 нм
Микрофибрилла	4,5 нм
Субфибрилла	21 нм
Фибрилла	100 нм
Первичное волокно	5 мкм (5000 нм)
Вторичное волокно	100 мкм (10^5 нм)

Экспериментальная часть

Для последовательной оценки структурных особенностей исследуемого объекта отбирались образцы неизмененных коллагеносодержащих материалов с различным уровнем зрелости дермы (образец 1 - 40 суток и образец 2 - 540 суток).

Анализ структурных особенностей волокон коллагена куриной дермы различной степени зрелости, включая первичную структуру, осуществлялся с помощью метода ИК-спектроскопии (рис 1).

Трехмерная организация коллагена, несомненно, затрудняет процесс идентификации полученных спектров, что объясняется, прежде всего, множественными наложениями характеристических полос. Тем не менее в представленных ИК спектрах (рисунок 1) четко просматриваются полосы характерные для пептидов: амид I (1650 см^{-1}) и амид II (1550 см^{-1}), обусловленных в первом случае валентными колебаниями C=O, а во втором плоскостными деформационными колебаниями NH-связи. В целом можно заключить, что характеристические полосы у анализируемых образцов проявляются в одинаковых диапазонах, что свидетельствует о идентичности их химического состава. Однако наблюдается изменение интенсивности некоторых пиков, что подтверждает структурные изменения в коллагеносодержащем материале при повышении уровня его зрелости.

Фибриллы коллагена имеют вид нитей (от 50 до 100 нм), в которых чередуются кристаллические и аморфные участки с разной степенью полярности, поэтому проведен рентгеноструктурный анализ образцов неизмененного волокнистого коллагеносодержащего материала различной степени зрелости. Результаты представлены на рисунке 2 и 3.

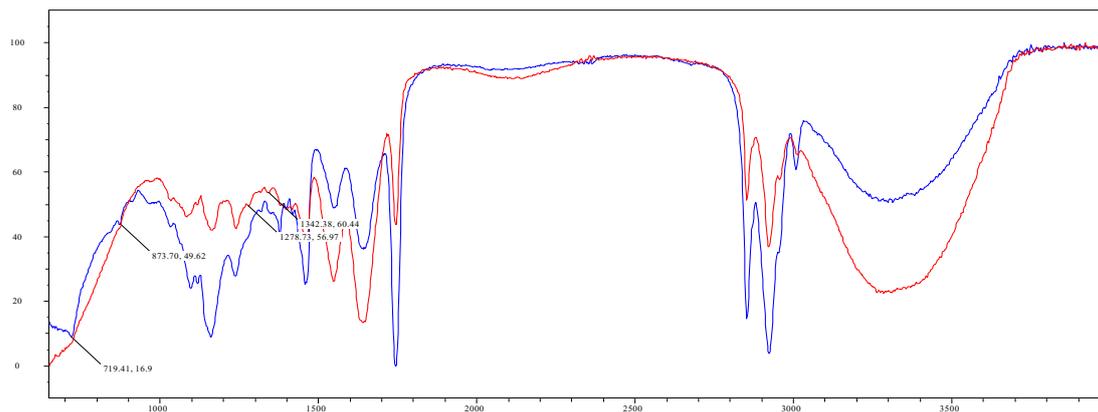


Рис. 1 – ИК спектры волокнистых коллагенсодержащих материалов с различным уровнем зрелости (синий – 1 образец, красный – 2 образец)

Fig. 1 – IR spectra of fibrous collagen-containing materials with different maturity levels (blue - 1 sample, red - 2 sample)

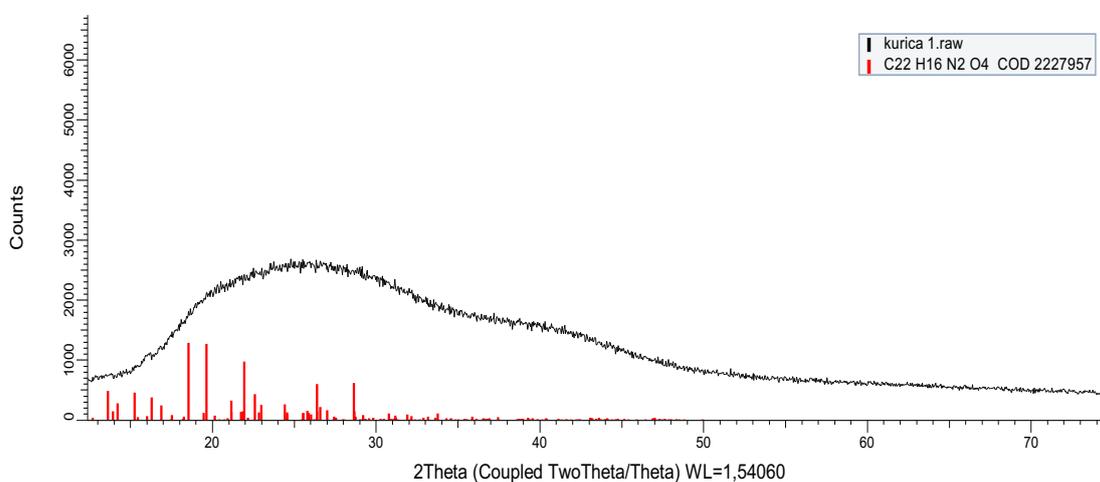


Рис. 2 – Спектр рентгеноструктурного анализа образца коллагенсодержащих материалов низкого уровня зрелости (1 образец)

Fig. 2 – X-ray diffraction spectrum of a sample of collagen-containing materials of low maturity level (1 sample)

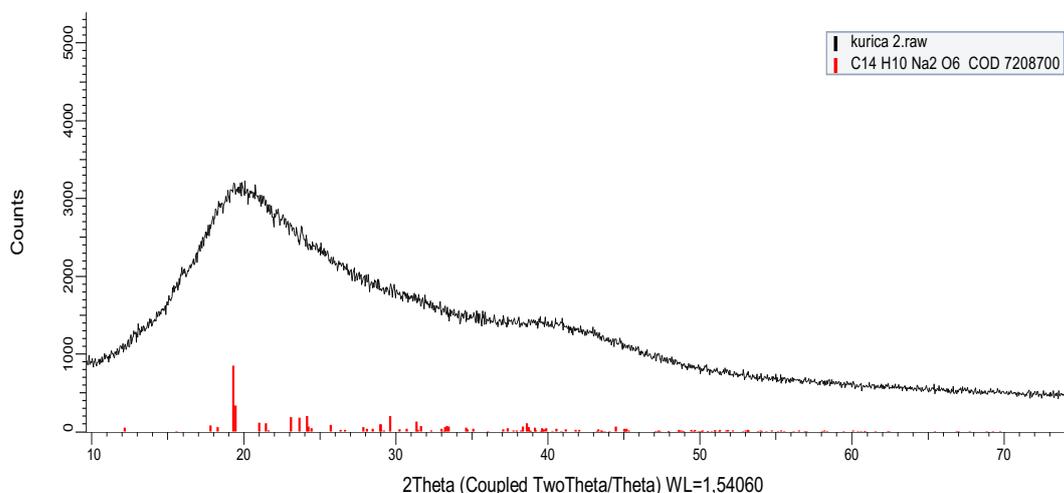


Рис. 3 – Спектр рентгеноструктурного анализа образца коллагенсодержащих материалов высокого уровня зрелости (2 образец)

Fig. 3 – X-ray diffraction spectrum of a sample of collagen-containing materials of high maturity level (2 sample)

Сравнительная оценка спектров, полученных при проведении рентгеноструктурного анализа образцов неизмененного волокнистого коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости показала, что аморфная фаза второго образца характеризуется более упорядоченной структурой по сравнению с аморфной фазой первого образца.

Четвертичная структура является надмолекулярной и представляет собой фибриллы и волокна. Формирование надмолекулярной структуры возможно наличием в коллагене активных функциональных групп, его полипептидные цепи могут образовывать внутри- и межмолекулярные связи с различным уровнем энергетического взаимодействия: силы Ван-дер-Ваальса; гидрофобные взаимодействия; водородные связи; электростатические и ковалентные связи [2].

Благодаря наличию развитой надмолекулярной структуры коллаген является капиллярно-пористым материалом, что существенно сказывается на характеристиках коллагенсодержащих материалов. Исследования пористости проводили двумя способами: пикнометрическим методом и с применением прибора POROLUX™100.

Измерения пикнометрическим методом показали, что образец волокнистого коллагенсодержащего материала с высоким уровнем зрелости дермы имеет показатель пористости на 36% выше, чем у образца с низким уровнем зрелости.

С целью выявления размеров имеющихся в образцах пор, измерения проводили на приборе «POROLUX™100». Результаты измерения показателя пористости представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты измерений показателя пористости у образцов неизмененного коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости на приборе «POROLUX™100»

Table 3 – Results of porosity index measurements in samples of unaltered collagen-containing material with different maturity levels on the ‘POROLUX™100’ device

Наименование образца	Размер пор, мкм		
	малая	средняя	большая
Образец 1	0,2795	0,4063	0,4035
Образец 2	0,1564	0,1654	0,3173

Данные таблицы демонстрируют различия размеров пор: у образца с низким уровнем зрелости размер пор находится в диапазоне от 0,28 до 0,40 мкм, а у образца с высоким уровнем зрелости размер пор смещается в диапазон от 0,16 до 0,32 мкм. Полученные результаты подтверждают вывод, что образец с высоким уровнем зрелости имеет более развитую и стабильную четвертичную структуру, образуя большее количество мелких и средних ячеек.

Структуру образцов волокнистого коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости анализировали на конфокальном лазерном сканирующем микроскопе «Olympus LEXT OLS 4000» (рисунки 4).

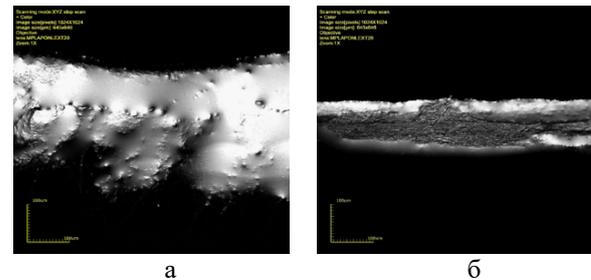


Рис. 4 – Микрофотографии образцов неизмененного коллагенсодержащего материала с различным уровнем зрелости дермы (увеличение в 20 раз): а – образец 1, б – образец 2

Fig. 4 – Microphotographs of samples of unaltered collagen-containing material with different levels of dermal maturity (magnification 20 times): a - sample 1, b - sample 2

Анализ микрофотографий неизмененного волокнистого коллагенсодержащего материала показал, что образец с низким уровнем зрелости (40 суток) имеет выраженные жировые отложения по всему срезу, что значительно затрудняет анализ его структуры. Образец с высоким уровнем зрелости (540 суток) демонстрирует достаточно компактную мелкоячеистую структуру. Также у образца в значительном количестве присутствуют жировые отложения, но они отмечаются лишь в верхней и нижней поверхностях дермы.

Таким образом, можно заключить, что изучение образцов неизмененных коллагенсодержащих материалов с различным уровнем зрелости в силу лабильности их структуры и наличия избыточного жира значительно затруднено. Тем не менее выявлено, что образец с высоким уровнем зрелости характеризуется более сформированной (компактной и мелкоячеистой) и стабильной структурной организацией относительно образца с низким уровнем зрелости. Поэтому при разработке технологии выделки коллагенсодержащего материала, вследствие перевода его из нативного состояния в измененное, необходимо усилить внимание на удалении избыточного количества жира в подготовительных процессах и режимы обработки (расход химических материалов, продолжительность воздействия) корректировать в зависимости от степени зрелости дермы.

Литература

1. Андрианова Г.П. Химия и физика высокомолекулярных соединений в производстве искусственной кожи, кожи и меха. – М.: Легпромбытиздат, 1987. – 464 с.
2. Коллаген кожного покрова и основы его переработки Михайлов А. Н. / М.: Легпромбытиздат, 1971. – 528 с.
3. Г. Гельман, *Кожевенно-обувная промышленность*, 8, 442-444 (1932).
4. А.Б. Киладзе, *Кожа и обувь*, 5, 24-28 (2004).
5. А.Б. Киладзе, *Птицеводство*, 10, 47-50 (2016).
6. Кольман Я., Рем К.-Г. Наглядная биохимия, Изд-во: Мир, 2004 г. – 469 с.
7. Гуринович Г.В. Изучение состава и свойств белкового сырья от переработки птицы // Г.В. Гуринович, Р.Н.

- Абдрахманов // Техника и технология пищевых производств. 2011. Т. 20. № 1. С. 22-26.
8. В.Ф. Бракин, М.В. Сидорова, Анатомия и гистология домашней птицы. Колос, Москва, 1984. 288 с.
 9. Г.Т. Туменова, С.М. Рахимова, А.С. Ануарбекова *Техника и технология пищевых производств*, **1**, 82-84 (2012).
 10. Е.А. Pankova, G.R. Rakhmatullina, R.R. Shagivalieva, L.V. Chapaeva. *High Energy Chemistry*, **57**, 165-167 (2023). DOI: 10.1134/s0018143923070305
 11. G. R. Rakhmatullina, V. P. Tikhonova, D.K. Nizamova, R.F. Akhverdiyev, K.F. Bigeyeva *J. Phys.: Conf. Ser.* 2270 012050, (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012050
 12. G.R. Rakhmatullina, E.A. Pankova, O.V. Fukina, M. Khayytov, L.V. Chapaeva. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2270 012056, (2022). DOI: 10.1088/1742-6596/2270/1/012056.
 13. В.П. Тихонова, Г.Р. Рахматуллина, Д.К. Низамова, Л.В. Чапаева. Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности, 2, 129-133 (2024). DOI 10.47367/0021-3497_2024_2_129.
 14. Молекулярная биология, структура и функция белков 3-е изд Степанов В.М. Изд-во МГУ им. М.В. Ломоносова 2005. – 335 с.
 15. Физика белка Финкельштейн, А.В. Птицын О. Б.- М.: Книжн. дом "Университет", 2002. – 375 с.

References

1. Andrianova G.P. Chemistry and physics of high-molecular compounds in the production of artificial leather, leather and fur. - M.: Legprombytzdat, 1987. - 464 p.
2. Collagen of the skin and the basis of its processing Mikhailov A.N. / M.: Legprombytzdat, 1971. - 528 p.
3. G. Gelman, *Leather and Footwear Industry*, 8, 442-444 (1932).

© **Г. Р. Рахматуллина** – д-р тех.наук, доцент, профессор кафедры Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий (ПТНИП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ), Казань, Россия, Gulnaz-f@yandex.ru; **Е. А. Панкова** – д-р тех.наук, профессор кафедры ПТНИП, КНИТУ, pankovaja@mail.ru; **В. П. Тихонова** – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры ПТНИП, КНИТУ, bog208@mail.ru; **Д. К. Низамова** - канд. техн. наук, доцент кафедры ПТНИП, КНИТУ, nizamova.darya.93@mail.ru; **Л. Н. Чапаева** – аспирант кафедры ПТНИП, КНИТУ, lu-81-lu@yandex.ru; **Д. А. Урусова** – бакалавр кафедры ПТНИП, КНИТУ, daryaurusova02@mail.ru.

© **G. R. Rakhmatullina** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Professor of the department of Plasma Chemical Technologies of Nanomaterials and Coatings (PCTN&C), Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, Gulnaz-f@yandex.ru; **E. A. Pankova** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, the PCTN&C department, KNRTU, pankovaja@mail.ru; **V. P. Tikhonova** - PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the PCTN&C department, KNRTU, bog208@mail.ru; **D. K. Nizamova** – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the PCTN&C department, KNRTU, nizamova.darya.93@mail.ru; **L. V. Chapaeva** – PhD-Student, the PCTN&C department, KNRTU, lu-81-lu@yandex.ru; **D. A. Urusova** – Bachelor-Student, the PCTN&C department, KNRTU, daryaurusova02@mail.ru.