

# Исследование термодеструкционных свойств модифицированного коллагена Кадиоров Т. Д.<sup>1</sup>, Каршиев Э. Б.<sup>2</sup>, Худанов У. О.<sup>3</sup>, Алимкулов С. О.<sup>4</sup>, Уразов Ш.<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Кадиоров Тулкин Джумаевич / Kadirov Tulkin Jumayevich – доктор технических наук, профессор;

<sup>2</sup>Каршиев Эгамберди Болтаевич / Karshiyev Egamberdi Boltayevich – кандидат химических наук, доцент;

<sup>3</sup>Худанов Улугбек Ойбутаевич / Khudanov Ulugbek Oybutayevich – кандидат технических наук;

<sup>4</sup>Алимкулов Сирожиддин Олимжон угли / Alimkulov Sirojiddin Olimjon ugli - студент;

<sup>5</sup>Уразов Шарофиддин / Urazov Sharofiddin – студент,

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова (филиал), г. Ташкент;

Джизакский государственный педагогический институт, г. Джизак, Узбекистан

**Аннотация:** в статье анализируются модификация коллагена виниловыми мономерами и изучение структурных изменений с физическими методами DSC.

**Ключевые слова:** коллаген, модификация, виниловые мономеры, дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), дифференциально-термический анализ (DTA).

С синергетикой естественных наук и развитием полимерной химии все равно коллаген остается важным промышленным продуктом. Мы каждый день сталкиваемся в жизненных процессах с коллагеном. Изучением коллагена занимаются все химики, медики, физики и другие специалисты. Молекулярная масса разнообразна, поэтому можно сказать, что коллаген является полиморфным белком.

Возможности исследования белков еще совсем недавно были весьма ограничены. Изучение модификации в большинстве своем касалось небольшого числа белков. Только в последнее время были найдены новые вещества, специфически реагирующие с определенными функциональными группами коллагена. Развитие новых методов изучения коллагена привело к широкому применению химических модификации в качестве средств для изучения свойств белков [1].

Одним из перспективных направлений интенсификации и совершенствования технологических процессов производства производных коллагена является модификация функционально активными мономерами [2].

Исследование термических и термодинамических параметров процессов деструкции коллагена и модифицированных образцов на его основе при высоких температурах представляют большой научный и практический интерес. Поскольку эти величины являются основными показателями активности межмолекулярной сшивки структуры коллагена различными модифицирующими реагентами [2-3].

Дифференциально-термический анализ (DTA) основан на определении температуры, при которой нагреваемый образец претерпевает определённые физико-химические превращения, сопровождающиеся тепловым эффектом (выделением или поглощением теплоты). Так, при окислении теплота будет выделяться, при термическом разрушении поглощаться. Основным недостатком DTA заключается в зависимости получаемых результатов от конструкции приборов, условий подготовки образцов, что затрудняет количественное описание процессов [3].

Известен и другой способ - дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC), весьма схожий с DTA, но более эффективный. Поскольку в нём фиксируется зависимость теплового потока  $dH/dT$  (Дж/с), требуемого для поддержания постоянства температуры образца и эталона [3]. Кривая DSC по форме такая же, как и в случае DTA, но по площади пиков количественно можно рассчитывать тепловые эффекты [3, 4].

Методами DTA и термогравиметрии (TG) было подтверждено, что явление сверх сокращения модифицированного коллагена при сухом нагреве имеет признаки процесса перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние, а также процесса плавления. К месту укажем, что в ранее проведенных исследованиях не были изучены термодеструкционные изменения модифицированного коллагена методом DSC [5, 6].

В связи с этим в данном исследовании детально были изучены термодеструкционные изменения как исходного (чистого), так и модифицированных образцов коллагена методом DSC.

На рис. 1-2 представлены кривые TG и DSC чистого и модифицированных образцов коллагена.

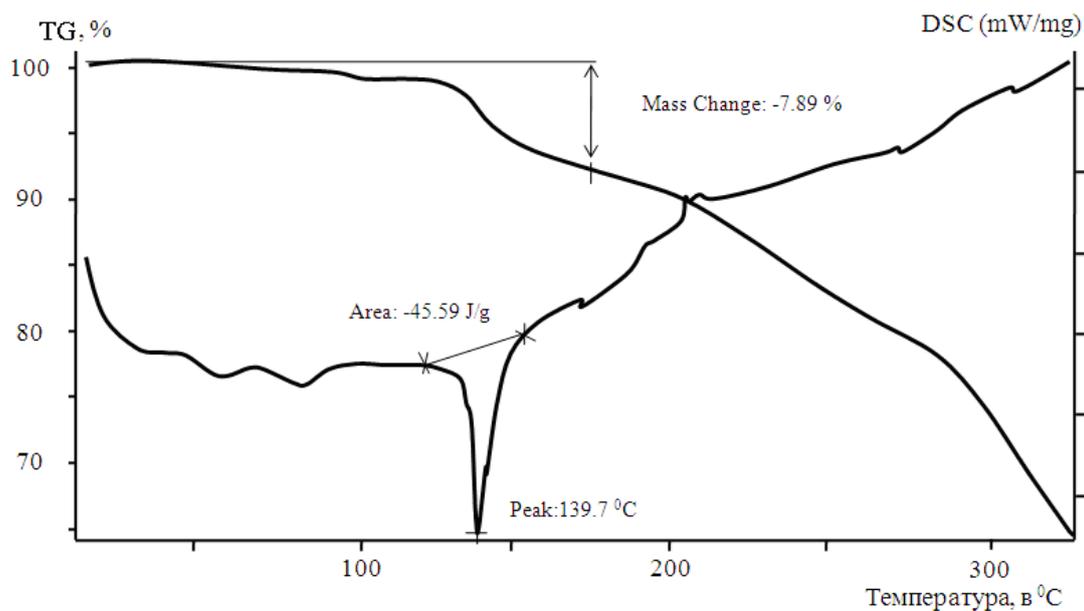


Рис. 1. Диаграммы DSC и TG образца чистого коллагена

Во всех образцах наблюдается экзо- и эндотермические пики. Однако в исследуемых образцах DSC чистого коллагена и его модифицированных продуктах конфигурации эндотермических эффектов различны.

На рис. 1. представлены диаграммы DSC и TG образца чистого коллагена, показывающие изменения, происходящие с новой фазой при различной температуре.

В образце чистого коллагена прослеживается только один интенсивный пик DSC при температуре 139,7 °С с поглощением тепла -45,59 J/g. При этом максимальная потеря массы образца составляет 7,89 %, что связано с удалением свободной влаги.

В модифицированном образце коллагена с акрилонитрилом имеется два пика: один слабый в области 82,7 °С; а второй при 134,2 °С (рис. 2).

Первый слабый пик в области DSC 82,7 °С соответствует легко летучим газообразным веществам. Второй интенсивный пик и DSC при 134,2 °С также связано с испарением воды.

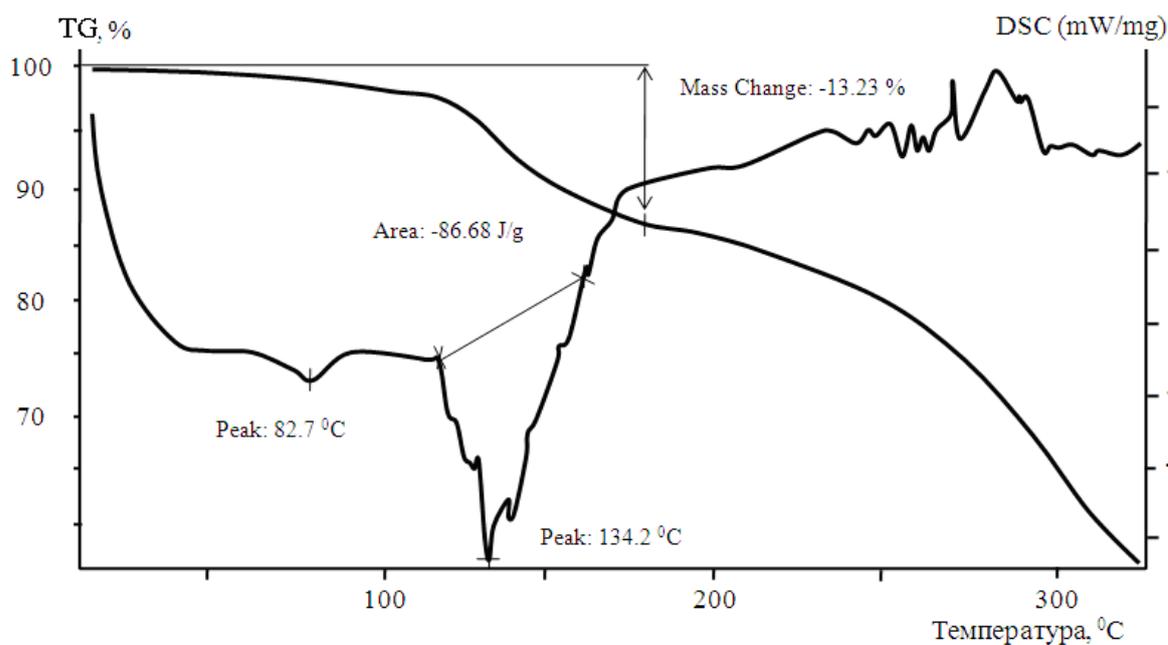


Рис. 2. Диаграмма DSC и TG модифицированного образца коллагена с нитрилом акриловой кислоты

Сдвиг температурного интервала на  $5,5^{\circ}\text{C}$  и ее уширение в случае модифицированного акрилонитрилом коллагена, по сравнению с чистым коллагеном стремится в сторону меньших температур.

Это можно объяснить прочным удержанием молекул воды исследуемым образцом.

В данном случае максимальная потеря массы образца составляет в TG  $13,23\%$  с поглощением тепла в DSC  $86,68\text{ J/g}$ . Разница поглощения тепла модифицированного акрилонитрилом коллагена с чистым коллагеном составляет в DSC  $41,09\text{ J/g}$ , а максимальные потери массы в TG  $5,43\%$ . Очевидно, это связано с интенсивными межмолекулярными взаимодействиями модификатора с образцом коллагена.

Интересные результаты обнаруживаются и в образце DSC и TG модифицированного коллагена с акриловой кислотой и акрилонитрилом.

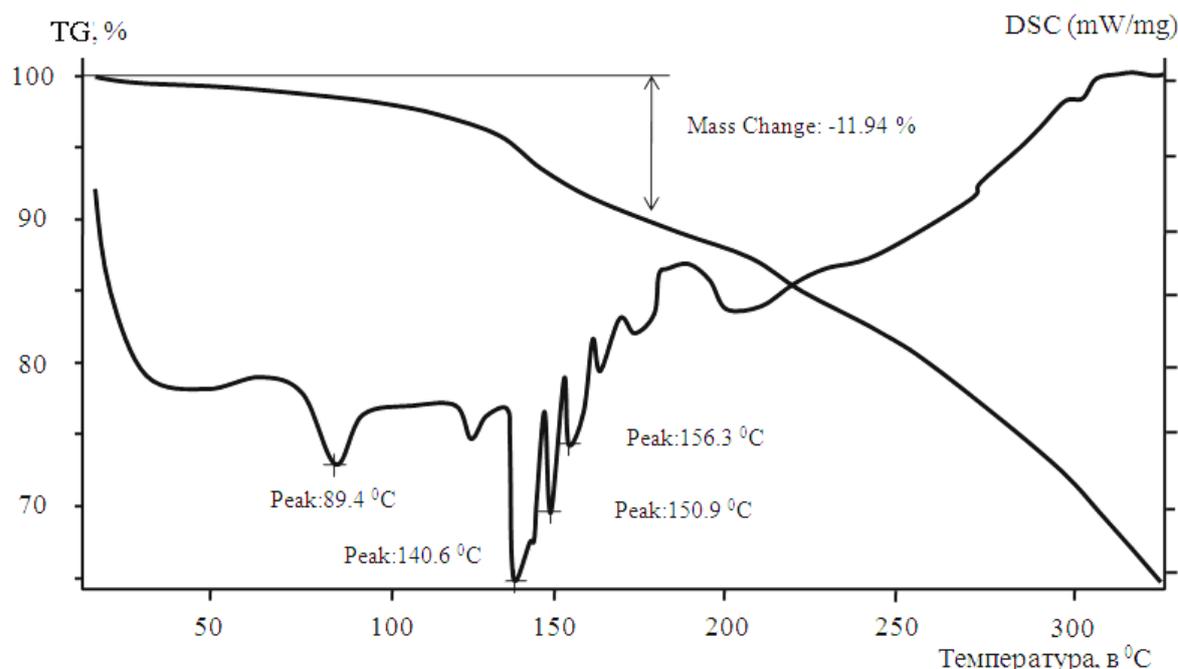


Рис. 3. Зависимости кривых DSC и TG модифицированного образца коллагена с акриловой кислотой и нитрилом акриловой кислоты

На рис. 3. представлены зависимости кривых DSC и TG модифицированного акриловой кислотой и акрилонитрилом образца коллагена.

В исследуемом образце на кривых DSC обычно наблюдаются: один интенсивный  $140,6^{\circ}\text{C}$ , три средних  $89,4$ ,  $105,9$  и  $156,3^{\circ}\text{C}$  и три слабых пика. В TG максимальная потеря массы  $180^{\circ}\text{C}$  составляет  $11,94\%$ . Разница интенсивности температурного интервала эндотермического эффекта в модифицированных акриловой кислотой и акрилонитрилом образцов коллагена, по сравнению с чистым коллагеном составляет  $0,9^{\circ}\text{C}$ . Этот показатель, хотя не в большей степени, но всё же характерен и другим эндотермическим пикам в областях  $89,4$ ,  $105,9$  и  $156,3^{\circ}\text{C}$ , которые отсутствуют в образце чистого коллагена.

Установленное нами увеличение площади пика эндотермического эффекта, связанное с плавлением кристаллических областей структуры кожи, по мере увеличения интенсивности модификации до определенного предела, свидетельствует о том, что виниловые мономеры-модификаторы все глубже проникают в пограничные кристаллические зоны, которые образуют дополнительные поперечные связи и уменьшают температурный интервал плавления модифицированного коллагена.

Из полученных и описанных выше результатов можно заключить, что повышение температурных интервалов модифицированных образцов происходит, прежде всего, реакцией привитой сополимеризации с карбоксильной группой и двойной связи виниловых мономеров с функционально-активными аминными, гидроксильными группами коллагена. Все это в конечном итоге приводит к образованию межмолекулярных водородных связей.

#### Литература

1. Блажей Л. Изучение химической модификации некоторых аминокислот коллагена. Ж.: Изв.ВУЗ. 1974. № 4. С. 78-83.

2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. С. 528.
3. Берштейн В. А., Егоров В. Н. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990. С. 254.
4. Kadirov T. J., Khaitov A. A., Alimov O. S., Ruziev R. R. Thermal analysis of structural and relaxation changes of collagen and collagen-based modifiers136:136555u, // Ж.АЛСА may 2002. VOL.XCVII, Номер 5 p. 204 (Tashkent. Khim.-Tekhnol. Inst., Uzbekistan).
5. Кадиров Т. Ж., Рамазонов Б. Г., Ахмедов В. Н., Тошев А. Ю., Джалилов А. Т., Худанов У. О. и др. «Пенетратор для отделки кож» Патента РУз. IAP 04089.
6. Худанов У. О., Тошев А. Ю., Кадиров Т. Ж. Альтернативный метод получения коллагена. // Третьи Курдюмовские чтения: Синергетика в естественных науках. Международная междисциплинарная научная конференция. г. Тверь. 19-22 апреля 2007. С. 282-284.