

УДК 675:577.12.2.014

**ДОСЛІДЖЕННЯ РЕОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРОДУКТІВ ДЕСТРУКЦІЇ
КОЛАГЕНВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ**

П.А. ГЛУБИШ

Київський національний університет технологій та дизайну

*Повідомлення 1****Дослідження залежності напруження зсуву від швидкості зсуву продуктів деструкції
колагеновмісних матеріалів***

Наведено результати досліджень впливу нейтралізуючих речовин на реологічні властивості продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів. Встановлена залежність між швидкістю зсуву і напруженням зсуву продуктів лужної деструкції колагеновмісних матеріалів, нейтралізованих різними кислотами

За останні роки проводяться широкі систематичні дослідження по використанню колагеновмісної вторинної сировини. Найбільша увага приділяється одержанню з колагеновмісної вторинної сировини водорозчинних продуктів різного призначення [1–5]. Частіше всього водорозчинні продукти одержують гідролізом колагеновмісної вторинної сировини за допомогою кислот, лугів або ферментів.

Під дією водних розчинів кислот, лугів або ферментів проходить деструкція колагену, тобто розрив пептидних зв'язків – CO – NH – в поліпептидних ланцюгах колагену з утворенням водорозчинних продуктів. Необхідно зазначити, що в процесі гідролізу колагену не проходить розрив всіх поліпептидних зв'язків з утворенням амінокислот. Під дією хімматеріалів тільки частина пептидних зв'язків поліпептидного ланцюга колагену гідролізується з утворенням олігомерних пептидних фрагментів.

Деструкція колагену проходить повільно з постійним гідролізом пептидних зв'язків, при чому раніше всього розриваються слабші пептидні зв'язки.

Хімічна будова олігопептидних фрагментів, а саме кількість і чергування в них активних карбоксильних, амінних, і гідроксильних груп залежить від виду гідролізатора і умов проведення гідролізу, а також від стійкості різних пептидних зв'язків – CO – NH – до гідролізу під дією різних реагентів і при різних значеннях рН.

Ефективному використанню продуктів деструкції колагеновмісної сировини в різних галузях промисловості (виробництво пінобетону, натуральних шкір тощо) сприяє знання їхніх структурно-механічних і реологічних властивостей.

Аналіз науково-технічної літератури показує, що недостатньо досліджені в'язко-текучі властивості продуктів деструкції колагеновмісної сировини, причому реологічні властивості цих продуктів досліджені в основному в невеликому діапазоні напружень зсуву.

Все це змушує області використання продуктів деструкції колагеновмісної сировини при виготовленні матеріалів різного призначення.

Виходячи з викладеного, актуальною є проблема дослідження структурно – механічних і реологічних властивостей нових синтезованих нами продуктів із колагеновмісної вторинної сировини.

Постановка завдання

Мета цієї роботи – дослідження впливу виду нейтралізуючих речовин на реологічні властивості продуктів деструкції колагеновмісної вторинної сировини.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єкти дослідження – продукти деструкції колагеновмісної вторинної сировини в лужному середовищі. У процесі виконання роботи були проведені великі пошукові дослідження по впливу різних (органічних і неорганічних) кислот і лугів на властивості продуктів деструкції, особливо на стабільність їх водних розчинів. Після детального аналізу результатів пошукової роботи для подальших комплексних досліджень визначені сульфатна, фосфатна і метанова кислоти.

Детально досліджені реологічні властивості продукту деструкції колагеновмісних матеріалів з рН – 10,3 і цих продуктів, окремо нейтралізованих кожною з вибраних кислот до рН – 9,3-9,4 і до рН – 8,3-8,4. Характеристика продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів представлена в табл.1.

Таблиця 1. Характеристика продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів

№ п/п	Вид продукту деструкції	В'язкість на воронці ВЗ, с	Відносна в'язкість
1	Продукт деструкції колагеновмісних відходів до нейтралізації, рН 10,4	11,72	2,54
2	Продукт деструкції колагеновмісних відходів, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 9,3	10,8	2,34
3	Продукт деструкції колагеновмісних відходів, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 8,4	10,41	2,35
4	Продукт деструкції колагеновмісних відходів, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 9,3	11,86	2,57
5	Продукт деструкції колагеновмісних відходів, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 8,3	11,98	2,59
6	Продукт деструкції колагеновмісних відходів, нейтралізований метановою кислотою до рН 9,2	11,22	2,42
7	Продукт деструкції колагеновмісних відходів, нейтралізований метановою кислотою до рН 8,4	10,05	2,27

Дослідження реологічних властивостей експериментальних зразків продуктів деструкції колагеновмісних відходів з різними рН проводили за допомогою ротаційного віскозиметру Rheotest – 2. Вимірювання проводили за кімнатної температури, при кількості обертів двигуна від 3с^{-1} до 1312с^{-1} в діапазоні напруження зсуву τ_1 - τ_{II} при температурі $23\pm 2^\circ\text{C}$.

Напругу зсуву визначали за формулою:

$$\tau_r = Z \cdot \alpha,$$

де τ_r – напруження зсуву, дн/см²%;

Z – константа циліндру (залежить від вимірів циліндричної системи і від постійної динамометру, дається окремо для кожного значення вимірювального приладу за діапазонами напруження зсуву τ_I - τ_{II});

α – показники приладу;

За значенням швидкості зсуву і відповідним значенням напруження зсуву τ_r розраховують динамічну в'язкість η за формулою:

$$\eta = \tau_r \cdot 100/D_r, \quad \eta - \text{динамічна в'язкість, сПуаз або Па}\cdot\text{с}; \quad D_r - \text{градієнт швидкості, с}^{-1}.$$

В процесі виконання даної роботи детально досліджено залежність напруження зсуву продуктів деструкції від швидкості зсуву і залежність динамічної в'язкості цих продуктів від напруження зсуву.

У цьому повідомленні викладені результати досліджень залежності напруження зсуву від швидкості зсуву продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені криві залежності напруження зсуву від швидкості для продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів до їх нейтралізації і після нейтралізації різними кислотами до рН – 9,3-9,4 і 8,3-8,4.

У табл. 2 приведені дані по напруженню зсуву продуктів деструкції при однакових (постійних) швидкостях зсуву, в табл. 3 – напруження зсуву продуктів деструкції при нульовій швидкості зсуву, розраховане за рівнянням лінії тренда.

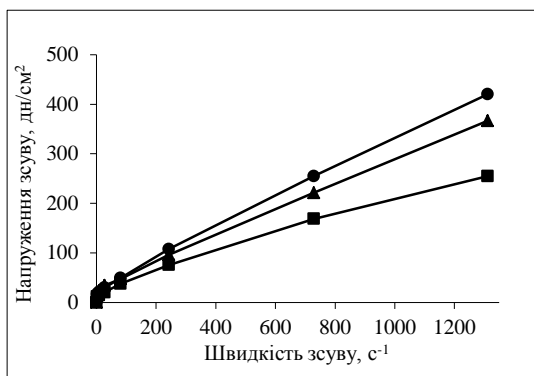
Тобто, у табл. 3 приведені дані по мінімальному напруженню зсуву (критичне напруження зсуву) при якому починається течія продуктів деструкції.

Аналіз даних рис. 1 показує, що відсутня лінійна залежність напруження зсуву від швидкості зсуву, незалежно від виду нейтралізуючого агенту і рН продуктів деструкції.

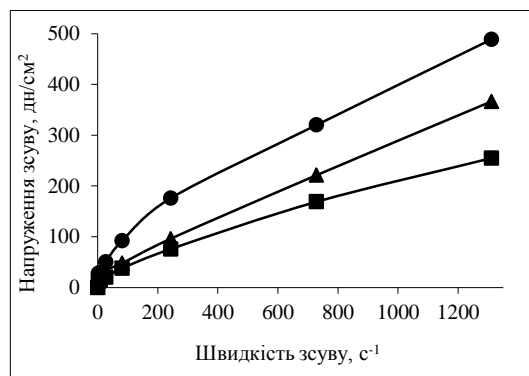
Для всіх продуктів деструкції, нейтралізованих сульфатною, фосфатною і метановою кислотами, по мірі їх нейтралізації з рН-10,4 до рН 8,3–8,4 зростає напруження зсуву по мірі зростання швидкості зсуву і, відповідно, кут нахилу кривих течії. Це пояснюється тим, що при зменшенні рН продуктів деструкції змінюється активність функціональних груп основного і кислотного характеру, що і призводить до їх внутрішньо- і міжмолекулярної взаємодії і, відповідно, до зростання розміру надмолекулярних утворень, руйнування яких обумовлює необхідність прикладання більших зсувних напружень. Тобто, нейтралізація продуктів деструкції з рН-10,4 до рН 8,3–8,4 призводить до утворення більш стабільних структур.

Як видно з рис. 1 при нейтралізації продуктів деструкції з рН-10,4 до 8,3 фосфатною кислотою спочатку при рН-9,3 знижується напруження зсуву продуктів деструкції при збільшенні швидкості зсуву, а потім при рН-8,3 збільшується.

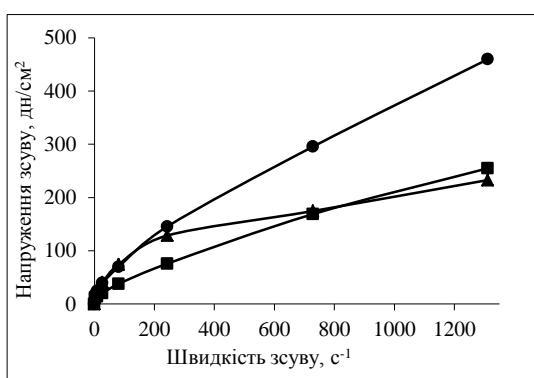
Для продукту деструкції, нейтралізованого метановою кислотою до рН-9,4 напруження зсуву зростає швидше, ніж контрольного зразка №1 при збільшенні швидкості зсуву від 0 до 800–850 с⁻¹, а при подальшому збільшенні швидкості зсуву до 1200 с⁻¹ напруження зсуву зростає більш повільно.



a



б



в

- – продукт деструкції до нейтралізації, рН-10,4;
- ▲ – продукт деструкції, нейтралізований до рН-9,3-9,4;
- – продукт деструкції, нейтралізований до рН-8,3-8,4

**Рис.1. Залежність напруження зсуву продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів, нейтралізованих різними кислотами, від швидкості зсуву:
a – сульфатною кислотою; *б* – фосфатною кислотою; *в* – метановою кислотою**

При нейтралізації продуктів деструкції фосфатною і метановою кислотами є свої особливості.

Аналіз даних табл. 2 показує, що напруження зсуву продуктів деструкції при постійних швидкостях зсуву залежить як від швидкості зсуву так і від їх лужності.

При малих швидкостях зсуву (3–27с⁻¹) після нейтралізації продуктів деструкції сульфатною кислотою з рН 10,4 до рН 9,3 напруження зсуву збільшується на 60–80%, нейтралізованих метановою кислотою до рН 9,2 – збільшується в 1,8–2 рази. При швидкості зсуву 81 с⁻¹ – 1312 с⁻¹ напруження зсуву збільшується тільки на 26–40%. Зменшення рН продуктів деструкції за допомогою сульфатної кислоти з рН 9,3 до рН 8,4 при швидкостях зсуву 3–27с⁻¹ призводить до зменшення на 16-28% напруження зсуву.

Таблиця 2. Напруження зсуву продуктів деструкції при визначених значеннях швидкості зсуву

№ п/п	Вид продукту деструкції	Напруження зсуву (дн/см ²) при таких швидкостях зсуву, с ⁻¹						
		3	9	27	81	243	729	1312
1	Продукт деструкції до нейтралізації, рН 10,4	11,64	14,5	20,4	37,8	75,7	168,8	254,9
2	Продукт деструкції, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 9,3	20,9	23,3	34,3	47,7	96,0	221,2	366,7
3	Продукт деструкції, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 8,4	16,3	20,9	29,7	49,5	107,6	254,9	420,2
4	Продукт деструкції, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 9,3	18,6	20,37	22,1	31,4	49,5	93,7	146,7
5	Продукт деструкції, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 8,3	27,9	29,7	50,6	91,9	175,8	320,1	488,9
6	Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН 9,2	23,4	26,9	40,7	74,5	128,6	174,6	232,8
7	Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН 8,4	17,46	24,4	39,6	69,8	145,5	295,6	459,8

Дані табл. 2 показують, що сульфатна, фосфатна і метанова кислоти по різному впливають на напруження зсуву продуктів деструкції, нейтралізованих цими кислотами відповідно до рН 9,2–9,3 і до 8,3–8,4. Розглянемо вплив кожної з кислот на реологічні властивості продуктів деструкції.

Нейтралізація вихідного продукту деструкції з рН-10,4 сульфатною кислотою до рН-9,3 призводить до збільшення його напруження зсуву при всіх значеннях швидкості зсуву, однак по мірі збільшення швидкості зсуву приріст напруження зсуву зменшується.

Так, при малих швидкостях зсуву (3–27 с⁻¹) напруження зсуву зростає на 60–79%, при подальшому збільшенні зсуву з 243 с⁻¹ до 1312 с⁻¹ напруження зсуву зростає тільки 26–40% в порівнянні з вихідним продуктом деструкції. Подальше зниження рН продуктів деструкції з 9,3 до 8,4 призводить до зниження напруження зсуву на 11–15% при швидкостях зсуву 3–27 с⁻¹, при подальшому зростанні швидкості зсуву від 243 до 1312 с⁻¹ напруження зсуву слабо змінюється і зростає тільки на 12–15%.

Зниження рН продуктів деструкції з 10,4 до 9,3 за допомогою фосфатної кислоти при малих швидкостях зсуву призводить до збільшення напруження зсуву на 40–60%, а при великих швидкостях зсуву (243–1312 с⁻¹) – до зменшення напруження зсуву на 50–80%. Подальше зменшення рН продукту деструкції з 9,3 до 8,3 призводить до збільшення напруження зсуву в 1,5–2,2 рази при малих швидкостях зсуву (3–27 с⁻¹) і в 3–3,5 рази при великих швидкостях зсуву (243–1312 с⁻¹).

Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН-9,2, має особливі реологічні властивості. При малих швидкостях зсуву (3–81 с⁻¹) напруження зсуву зростає в 1,85–2,0 рази у порівнянні з вихідним продуктом деструкції, а при великих швидкостях зсуву (729–1312 с⁻¹) – збільшується тільки на 3,4–9,5%.

Подальша нейтралізація продукту деструкції метановою кислотою з рН-9,3 до рН-8,4 призводить до зменшення напруження зсуву при малих швидкостях зсуву (3–243 с⁻¹), причому при збільшенні швидкості зсуву напруження зсуву поступово зменшується від 34% до 6,7%. При подальшому

збільшенні швидкості зсуву напруження зсуву збільшується на 69–97,5% і наближується по абсолютним значенням до напруження зсуву вихідних продуктів деструкції.

Таблиця 3. Напруження зсуву продуктів деструкції при нульовій швидкості зсуву, розраховане за рівнянням лінії тренду

№ п/п	Вид продукту деструкції	Напруження зсуву, дн/см ²
1	Продукт деструкції до нейтралізації, рН 10,4	19,1
2	Продукт деструкції, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 9,3	25,7
3	Продукт деструкції, нейтралізований сульфатною кислотою до рН 8,4	22,8
4	Продукт деструкції, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 9,3	21,8
5	Продукт деструкції, нейтралізований фосфатною кислотою до рН 8,3	50,1
6	Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН 9,2	47,9
7	Продукт деструкції, нейтралізований метановою кислотою до рН 8,4	36,03

Аналіз даних табл. 3 по напруженню зсуву продуктів деструкції при нульовій швидкості зсуву показує, що найменш структурованою системою є продукт деструкції до нейтралізації (зразок №1), і нейтралізований сульфатною кислотою до рН-8,3 (зразок № 3), фосфатною кислотою до рН- 9,3 (зразок №4) напруження зсуву цих продуктів деструкції складає 19,1–25,7 дн/см². Середньоструктурованими є продукти деструкції, нейтралізовані метановою кислотою. Найструктурованими є продукти деструкції, нейтралізовані фосфатною кислотою до рН-8,3. Напруга зсуву цього зразка без прикладання зовнішніх сил складає 50,1 дн/см².

Наведені вище дані можна пояснити основністю кислот і властивостями солей, які вони утворюють в процесі нейтралізації продуктів деструкції.

Детальний аналіз цих кривих і даних табл.2 показує, що найбільш стійкими до деформації є вихідний продукт деструкції колагеновмісних відходів з рН – 10,4.

Аналіз кривих течії продуктів деструкції, нейтралізованих різними кислотами, які представлені на рис. 1 показує, що всі криві залежності напруження зсуву від швидкості зсуву всіх продуктів деструкції, як вихідних так і нейтралізованих сульфатною, фосфорною і метановою кислотами відповідно до рН 9,3–9,4 і 8,3–8,4 мають однаковий характер, але відрізняються тільки кутом нахилу кривих до вісі абсцис.

При великих швидкостях зсуву має місце пряmlinійна залежність напруження зсуву від швидкості зсуву.

У повідомленні №2 більш детально буде розглянуто вплив різних чинників на властивості продуктів деструкції колагеновмісних матеріалів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Глубіш П.А. Розробка і дослідження нових препаратів на основі білковмісної вторинної сировини / Вісник ДАЛПУ, №3, 2000. – с. 39–42 .
2. Глубіш П.А., Данилкович А.Г., Жиговський А.Г. Наполнение кожевенного полуфабриката хромсодержащим белковым гидролизатом / Тезисы докладов международной конференции «Высокоэффективные технологии переработки отходов кожевенного производства», М., 2001. – с. 27–30.
3. Глубіш П.А., Цимбаленко О.П., Тесля О.П. Дослідження амінокислотного складу гідролізатів білковмісних матеріалів / Вісник КНУТД. – №1, 2003. – с. 160–163.
4. Глубіш П.А., Данилкович А.Г., Жиговський А.Г. Application of protein filler at formation of elastic leather / BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC DIN IAȘI XLVIII (LII), 2002. – с. 79–82.
5. Тесля О.П., Глубіш П.А., Цимбаленко О.П. Одержання і дослідження реологічних властивостей гідролізатів білковмісних матеріалів / Вісник КНУТД, №1, 2006. – с. 47–53.