

УДК 66.02

## Оценка термодинамических параметров сырья, полуфабриката и готовых кож из овчины методом термодетекции

Агапкин Александр Матвеевич, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент  
ФГБОУ ВО «РЭУ им. Г.В. Плеханова» (г. Москва)

**Аннотация.** Многофакторность процессов изготовления кожевенного и мехового полуфабриката предопределяет необходимость разработки критериев оценки технологического процесса превращения шкуры в кожу.

**Ключевые слова:** коллаген, энергия, энтропия, термодетекционный метод, кожа, зольность, дубление.

**Определение энергии химических связей в белковых материалах.** Проблеме оценки эффективности дубления уделяется значительное внимание как при исследовании теоретических и практических закономерностей модифицирования белковых материалов. Многофакторность процессов изготовления кожевенного и мехового полуфабриката предопределяет необходимость разработки критериев оценки технологического процесса превращения шкуры в кожу. Оценка должна показывать физико-химические изменения, происшедшие с белком при дублении. Имеющиеся в практике методы оценки, до сих пор не дают полного представления о физическом и химическом превращении белковой ткани в кожу и не коррелируют между собой. В соответствии с этим разработан метод и установка для исследования термодетекции коллагенсодержащих материалов. При испытании исследуемый образец и упругий элемент установки с известной жесткостью механически соединены последовательно, поэтому деформация образца, возникающая при нагревании и воздействия химической или физической природы, равна деформации пружины. Это дает возможность по полученным данным деформации рассчитать с помощью математического аппарата упругих деформаций работу, совершенную образцом. Поскольку механически структура коллагена дермы шкур относится к предварительно напряженным конструкциям, то при нагревании образца энергия нагревателя вначале расходуется на совершение работы расширения тела при напряжении поперечных связей, затем, после достижения температуры сваривания - на работу разрыва этих связей и сжатие образца. Дальнейшее повышение температуры исследуемого материала приводит снова к положительному удлинению образца, что объясняется переходом материала в вязкотекучее состояние. В работе проведены результаты измерений термодинамических параметров образцов кожаной ткани овчины, подвергнутых различным технологическим операциям и сделаны попытки сопоставления термодинамических параметров с механическими, такими как удлинение при разрыве и удлинение при нагрузке 5Н. Получение такого рода корреляционных зависимостей позволяет установить величину термодинамических параметров исследуемых образцов, пользуясь механическими испытаниями кожевенных полуфабрикатов, и, наоборот, по термодинамическим характеристикам произвести оценку их механических показателей. Химический состав и строение природных полимерных материалов предполагает

наличие многоуровневой сложной системы связей различной природы (от ван-дер-ваальсовых до ковалентных), объединяющих отдельные элементы биоструктуры в единое целое [1,2].

Для оценки спектра связей необходимо выявить последовательность разрушения связей определенного энергетического уровня, т.е. сначала максимально ослабить взаимодействие между основным фибриллярным компонентом и сопутствующими ему веществами, а затем уже разрушить межмолекулярные связи непосредственно в фибриллярных структурах биополимерных систем. Поскольку фибрилла является элементом надмолекулярной структуры биополимера при нагреве должен происходить разрыв преимущественно низкоэнергетических связей, образующих «мостики» между микро- и макроструктурными элементами дермы. [2- 4]. В данном случае речь идет, во-первых, о ван-дер-ваальсовых силах ориентационного, индукционного и дисперсионного характера, имеющих заметную величину на расстояниях между структурными элементами порядка 0,1-1,0 нм. Энергия этих связей обычно не превышает 4 кДж/моль. Сюда же следует отнести ионные связи. Энергетический уровень водородных связей невелик и находится в пределах 8-40 кДж/моль и зависит от величины электроотрицательности атома, с которым водород взаимодействует через эту связь. Однако, общая энергия сил межмолекулярного взаимодействия, обусловленного этими типами связей, может достигать значительной величины, поскольку на долю атомов водорода в фибриллярных структурах приходится более 50% от общего числа всех атомов. Межмолекулярное взаимодействие таких систем обусловлено наличием между структурными элементами поперечных связей не только нековалентного, но и ковалентного типа. Энергия одной ковалентной связи примерно равна 300 кДж/моль. Количество таких связей незначительно. С учетом того, что именно характер межмолекулярного взаимодействия обуславливает определенное агрегатное состояние вещества [5] становится очевидной необходимость затраты энергии, превышающей энергию поперечных ковалентных связей. В исследованиях применен метод последовательного, поэтапного разрушения структуры и связей в материалах. Такое разрушение позволяет как бы по-слою, топографически снимать энергетические срезы с изучаемых материалов, исследовать не только их конструкцию, но и те связи, которые ответственны за прочность этой конструкции. Это можно сделать используя термодетекционный метод [1-4]. Исходя

из предположения, что работа химической деструкции вещества равна работе разрушения связей при тепловом воздействии на исследуемый материал, процесс разрушения связей можно исследовать с помощью установки, реализующей метод термодеструкции [3,7]. С увеличением температуры все исследуемые образцы сначала незначительно удлиняются в результате интенсификации теплового движения сегментов белковых структур. По достижении температуры, называемой температурой начала гидротермического сокращения, пропорциональной или равной температуре сваривания ( $T_{нгс} - T_{св}$ ), начинается процесс ослабления межмолекулярного взаимодействия и необратимого разрушения межмолекулярных связей, в результате чего длина образца сокращается, т.к. белок из фибриллярного состояния стремится перейти в глобулообразное. Температура начала гидротермического сокращения непосредственно зависит от механического напряжения исследуемого образца ( $\sigma$ ). Именно поэтому имеет смысл выявления температуры сваривания или начала гидротермического сокращения при нулевом механическом напряжении на исследуемый образец. Эта температура находится экстраполяцией графика зависимости  $T_{св}$  от приложенной силы на нулевое значение внешней нагрузки. Процесс напряжения и разрыва межмолекулярных связей в образце, ведущий к его сокращению, продолжается до достижения температуры текучести ( $T_t$ ). Затем образцы вновь начинают удлиняться, вероятно, за счет напряжения и последующего разрыва более прочных, продольно ориентированных ковалентных связей. Не исключено, что при температуре более высокой, чем температура текучести, происходит разрыв внутриспиральных связей.

При разрыве связей элементы биополимерных структур приобретают большее значение степеней

свободы, что характеризуется скачком теплоемкости. Это способствует постепенному накоплению потенциальной энергии и при достижении определенного уровня приводит к разрыву высокоэнергетических связей, т.е. к переводу макроструктурных элементов системы в другое фазовое состояние. В таблице 1 представлены результаты расчетов величин энергии, необходимой для перевода исследуемых образцов дермы овчины в вязкотекучее состояние, а также значения некоторых термодинамических параметров. Значения величин энергии  $\Delta H$  каждого из приведенных образцов обусловлены их структурными особенностями, определяемыми технологическими процессами. Энергия процесса перехода в вязкотекучее состояние для образцов, прошедших операцию зольнения меньше, чем для тех образцов после обеззоливания, и тем более - после хромового дубления. Для разрыва межмолекулярных поперечных связей в образцах после дубления требуется затратить гораздо больше энергии. Те изменения, которые имеют место в интервале температур от 30°C до 180°C, затрагивают только коллагеновые структуры и в очень малой степени хромированные. Это обусловлено энергетическим спектром связей. При расчете энтропии перехода в вязкотекучее состояние  $\Delta S$  и  $\Delta S^*$ , необходимо знание температурных пределов изменения их фазовых состояний, т.е.  $T_t$  и  $T_{нгс}$ . В связи с тем, что нагрузка противодействует термической усадке образцов, целесообразно использовать в последующих опытах значения  $T_{нгс}$  при нулевом напряжении. Эта величина, определяемая экстраполяцией на нулевое значение графика зависимости температуры начала гидротермического сокращения от внешнего напряжения на исследуемый образец, является постоянной для каждого из проанализированных белковых веществ [6].

Таблица 1. Термодинамические параметры овчины на различных стадиях производства кожевенных полуфабрикатов

Свойство	Процессы				
	Парное сырье	Образцы	Зольение	Обеззоливание	Хромовое дубление
Температура начала гидротермического сокращения $T_{нгс}(0)$ , °C при нулевом напряжении	64,4	контр.	53,0	60,0	119
		опыт.	58,8	65,0	124
Энергия перехода в вязко-текучее состояние $\Delta H$ , кДж/моль	75	контр.	141	162	338
		опыт.	157	168	354
Максимальное число разорванных связей $n^*$ , моль <sup>-1</sup>	5	контр.	100	260	330
		опыт.	90	380	340
Энтропия перехода $\Delta S$ , кДж/моль К	0,52	контр.	0,43	0,49	0,86
		опыт.	0,47	0,50	0,89
Энтропия в пересчете на одну связь $\Delta S^*$ , Дж/моль	0,9	контр.	4,3	1,9	2,0
		опыт.	5,2	1,3	2,8
Энергия на одну связь $E^*$ , кДж	0,22	контр.	1,40	0,62	7,0
		опыт.	1,57	0,44	7,0
Предел прочности при растяжении, МПа	—	контр.	—	—	45
		опыт.	-	-	55
Удлинение при растяжении 5 МПа, %	—	контр.	—	—	51
		опыт.	-	-	58

Величина энтропии перехода в вязкотекучее состояние вычисляется по уравнению  $\Delta S = \Delta H / T$ , где  $T = T_{св(0)}$  – температура начала гидротермического

перехода (температура сваривания) при нулевом напряжении,  $\Delta H$  энергия перехода в вязкотекучее состояние. Эта величина характеризует степень

влияния, оказываемое проводимым процессом на регулярную структуру белковой ткани. Так в процессах золотения, обеззолотивания и хромирования величина энтропии повышается. Это свидетельствует о том, что указанные процессы уменьшают упорядоченность белковой структуры, внося в регулярный дальний порядок определенную степень беспорядочности. Предлагаемый метод термодетформации позволяет представить энергетическую картину существования связей в природных биополимерных веществах с тем, чтобы научно обоснованно разрабатывать технологический цикл их переработки. Ниже приведены корреляционно-регрессионные

уравнения, связывающие между собой термодинамическую величину энергии перехода в вязкотекучее состояние коллагена дермы  $\Delta H$  и механические характеристики: удлинения  $\epsilon_5$  при напряжении 5МПа и удлинения при разрыве  $\epsilon$ :

$$\Delta H = \phi(\epsilon_5) = 1,45\epsilon_5 + 270, \text{ коэффициент корреляции } R = 0,85$$

$$\epsilon_5 = \phi(\Delta H) = 0,492\Delta H - 119,1, \text{ коэффициент корреляции } R = 0,85$$

$$\Delta H = \phi(\epsilon) = 0,158\epsilon + 254, \text{ коэффициент корреляции } R = 0,7$$

$$\epsilon = \phi(\Delta H) = 0,274\Delta H - 39, \text{ коэффициент корреляции } R = 0,$$

Таблица 2. Исследование энергетических характеристик кож из овчины для изготовления галантерейных изделий

Анализируемый образец	Энергия перехода $\Delta H$ , кДж/моль	Температура начала гидротермического сокращения при $F=0$ , $T_{св}$ , °С	Энтропия перехода $\Delta S$ , кДж/моль К	Температура текучести $T_T$ , °С	Максимальное количество условно разорванных связей, $n^*$ , моль <sup>-1</sup>	Энтропия "единичной связи" $\Delta S^*$ Дж/моль К	Содержание хрома, % $Cr_2O_3$
1К	358 ±5	120,0 ±1,0	0,91±0,05	160 ±3	550 ±10	1,7 ±0,1	4,9 ±0,1
1ОП	357 ±5	120,0 ±1,0	0,91±0,05	160 ±3	430 ±12	2,1 ±0,1	5,1 ±0,1
2К	356 ±6	126,0 ±1,0	0,84±0,05	160 ±3	350 ±10	2,4 ±0,1	4,9 ±0,1
2ОП	363 ±5	128,0 ±1,0	0,83±0,05	160 ±3	350 ±10	2,6±0,1	5,0 ±0,1
3К	365 ±6	129,0 ±1,0	0,90±0,05	160 ±3	150 ±10	6,0 ±0,1	4,8 ±0,1
3ОП	370 ±7	131,0 ±1,0	0,91±0,05	160 ±3	210 ±12	4,3 ±0,1	5,1 ±0,1

Из табл. 2 видно, что все 6 образцов почти не отличаются друг от друга по содержанию оксида хрома в коже. При попарном сравнении опытных и контрольных образцов между собой небольшое отличие наблюдается между образцами 3К и 3ОП: содержание оксида хрома в опытных кожах (3ОП) на 6% выше, чем в контрольных (3К). Как показывает анализ представленных в этой таблице результатов, образцы отличаются между собой по температуре начала гидротермического сокращения ( $T_{св}$ ) и максимальному количеству разорванных связей. В меньшей степени это касается величин энергии  $\Delta H$  и еще менее энтропии перехода  $\Delta S$  испытываемых образцов в вязко-текучее состояние [4].

Для образцов кож 3К и 3ОП тенденция соотношения термодинамических и механических характеристик может считаться удовлетворительной: здесь контрольные кожи имеют меньшие значения всех своих параметров по сравнению с опытными образцами.

Но число разорванных связей в опытных кожах также больше почти в полтора раза, чем в контрольных. Такие повторяющиеся соотношения в кожах не могут быть случайными: вероятно, при растяжении кожи до ее разрушения при разрыве одним из главных факторов является число поперечных связей в структуре коллагена, эти связи играют главную роль при растяжении кожи [6]. Приведенные в этой же таблице значения энтропии перехода белковой ткани кожи в вязко-текучее состояние  $\Delta S$

оказывается для всех образцов практически одинаковым. Однако если пересчитать эту величину на единичную связь, то оказывается, что энтропия единичной связи равная  $\Delta S^* = \Delta S/n^*$ , значительно отличается друг от друга в каждом образце кож. Эта величина имеет наибольшее значение для кож 3-го варианта ( $\Delta S^* = 6$ ).

### Выводы

На основе результатов эксперимента и проведенных расчетов можно сделать следующие выводы:

- проведенные измерения величины термодинамических параметров образцов дермы овчины, прошедшие операции золотения, обеззолотивания и хромирования находятся в хорошем соответствии друг с другом и опубликованными аналогичными данными;
- найдены корреляционно-регрессионные соотношения между термодетформационными данными и данными механических испытаний, что дает возможность по результатам их сделать оценку механических свойств и наоборот;
- показано влияние технологических операций, которое можно оценить по изменению термодинамических параметров готовой кожевенной продукции. Указанные особенности термодетформационного анализа дермы и готовых полуфабрикатов могут быть использованы для коррекции технологических процессов при выделке кож из различных материалов.

### Литература:

1. Чалых Т.И., Пехташева Е.Л., Райкова Е.Ю., Умаленова Н.В., Фукина О.В., Ибрагимова Н.А., Золотова С.В., Сорокин Д.А., Горюнова О.Б. Товароведение однородных групп непродовольственных товаров.

Учебник для бакалавров / Под редакцией Т.И. Чалых, Н.В. Умалёновой. Москва, 2019. (2-е издание, стереотипное).

2. Пехташева Е.Л., Ибрагимова Н.А. Современные технологии проведения жидкостных процессов при выработке галантерейных кож из овчины. *Дизайн и технологии*. 2018. № 63 (105). С. 65-71.
3. Ибрагимова Н.А. Потребительские свойства галантерейных кож из овчины. *Дизайн и технологии*. 2018. № 64 (106). С. 61-65.
4. Масталыгина Е.Е., Пехташева Е.Л., Лусинян И.В., Ибрагимова Н.А. Влияние клейкости хлопкового волокна на биостойкость. *Дизайн и технологии*. 2018. № 65 (107). С. 83-91.
5. Ибрагимова Н.А. Исследование свойств кож для изготовления галантерейных изделий. *Евразийское Научное Объединение*. 2018. Т. 1. № 1 (35). С. 27-31.
6. Ибрагимова Н.А. Исследование параметров белковой структуры коллагена дермы овчины. *Евразийское Научное Объединение*. 2018. Т. 1. № 1 (35). С. 31-34.
7. Ибрагимова Н.А. Выбор номенклатуры показателей качества и методов исследования для характеристики свойств галантерейной кожи. *Евразийское Научное Объединение*. 2018. Т. 1. № 1 (35). С. 34-37.
8. Ибрагимова Н.А. Применение термодеструкционного метода к исследованию структуры белковой ткани. В сборнике: Проблемы идентификации, качества и конкурентоспособности потребительских товаров сборник статей IV Международной конференции в области товароведения и экспертизы товаров. Юго-Западный государственный университет. 2015. С. 92-98.
9. Ибрагимова Н.А. Влияние технологических процессов производства на термодинамические характеристики дермы овчины. *Дизайн и технологии*. 2015. № 48 (90). С. 12-20.
10. Ибрагимова Н.А., Умаленова Н.В. Влияние ферментных препаратов на свойства галантерейного шеврета. *Дизайн и технологии*. 2015. № 49 (91). С. 62-67.
11. Ибрагимова Н.А. Влияние технологии выделки на свойства галантерейных кож из овчины. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Российская экономическая академия им. Г.В. Плеханова. Москва, 2009
12. Лычников Д.С., Ибрагимова Н.А. Изучение наноструктуры коллагена и кожевенных материалов. В книге: III Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике посвящена двухсотлетию открытия электрокинетических явлений Ф.Ф. Рейсом: программа и резюме докладов. 2008. С. 29-30.
13. Ибрагимова Н.А. Конструирование и технология изделий из кожи, влияние технологических процессов производства на термодинамические характеристики дермы овчины. В книге: Достижения текстильной химии – в производство (Текстильная химия - 2004) Тезисы докладов. 2004. С. 104.
14. Ибрагимова Н.А., Лычников Д.С., Мазанов А.А., Михалёва К.Ю. Электрический потенциал кож. В сборнике: Новые биокрибернетические и телемедицинские технологии XXI века для диагностики и лечения заболеваний человека ("НБИТТ-21") Материалы междисциплинарной конференции с международным участием. 2003. С. 13-14.
15. Ибрагимова Н.А., Умаленова Н.В. Отечественный рынок кожгалантерейных изделий. В книге: Шестнадцатые Международные Плехановские чтения Тезисы докладов докторантов, аспирантов и научных сотрудников. 2003. С. 248-249.
16. Мазанов А.А., Лубков Н.В., Ибрагимова Н.А., Ефимов А.Д., Студеникин С.И., Лычников Д.С. Наполнение и додубливание хромовых кож полимерами нового поколения (исследование термодинамических параметров). В сборнике: Труды инженерно-экономического института М-во образования Рос. Федерации, Рос. экон. акад. им. Г. В. Плеханова. Москва, 2003. С. 669-675.
17. Лычников Д.С., Макаров-Землянский Я.Я., Сапожникова А.И., Белевцова Д.В., Фукина О.В., Умаленова Н.В., Ибрагимова Н.А., Герасименко В.С., Веретин В.С., Мазанов А.А., Студеникин С.И., Кочетова С.П., Чурсин В.И., Кленовская Н.В., Горбатов С.В., Зыкова Н.В., Львова А.Н., Шапкарина Н.П., Шименович Б.С. Термодинамические параметры кожевенного сырья и полуфабриката из овчины. В сборнике: Новое в меховом производстве Сборник научных трудов. Открытое акционерное общество "Научно-исследовательский институт меховой промышленности". Москва, 2000. С. 47-58.
18. Лычников Д.С., Ибрагимова Н.А., Макаров-Землянский Я.Я., Белевцова Д.В., Фукина О.В., Студеникин С.И., Чурсин В.И., Горбатов С.В., Баяндин В.В. Термодинамический метод оценки спектров связей в коже. Хранение и переработка сельхозсырья. 2000. № 6. С. 69-73.