

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.46.Km, 62.23.St, 81.05.Lg, 81.05.Rm, 83.80.Lz, 87.14.em

## Исследование многоуровневой нано- и микропористой структуры лабильной матрицы биогенного происхождения

А. П. Шпак, Ю. С. Дзязько\*, Е. Р. Мокроусова\*\*, Ю. М. Вольфкович\*\*\*, Н. Ф. Никольская\*\*\*\*, Ю. А. Куницкий\*\*\*\*, В. Н. Беляков\*

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,  
бульв. Акад. Вернадского, 36,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

*\*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Акад. Палладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

*\*\*Киевский национальный университет технологии и дизайна,  
ул. Немировича-Данченко, 2,  
01011 Киев, Украина*

*\*\*\*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский проспект, 31,  
119991, ГСП-1, Москва, РФ*

*\*\*\*\*Технический центр НАН Украины,  
ул. Покровская, 13,  
04070 Киев, Украина*

С применением метода эталонной контактной порометрии и последующего расчета порограмм по геометрической модели непересекающихся цилиндров проанализировано влияние способов обработки на пористость лабильной коллагеновой матрицы, характеризующейся фибриллярной многоуровневой структурой. Найдено, что химическая обработка матрицы растительными дубителями приводит к сшиванию протофибрилл и, соответственно, к разрыхлению и разупорядочению пористой структуры на всех уровнях. В то же время введение в макропоры матрицы частиц неорганического наполнителя приводит к уплотнению и упорядочению пористой структуры на уровне первичных волокон, а также к упорядочению на уровне фибрилл.

З використанням методи еталонної контактної порометрії та подальшого розрахунку порограм за геометричним моделю циліндрів, що не перетинаються, проаналізовано вплив способів оброблення на пористу структуру лабільної колагенової матриці, яка характеризується фібрилярною багаторівневою структурою. Знайдено, що хемічне оброблення матриці рослинними дубниками призводить до зшивання протофібрил і, відповідно,

до розпушування та розупорядкування пористої структури на всіх рівнях. Водночас введення до макропор матриці частинок неорганічного наповнювача призводить до ущільнення та упорядкування пористої структури на рівні первісних волокон, а також до упорядкування на рівні фібрил.

The influence of treatment methods on porosity of labile collagen matrix, which is characterized by multilevel fibrillar structure is analysed using a standard contact porometry followed by porogramme calculation according to the geometric model of non-intercrossed cylinders. As revealed, the chemical treatment of the matrix with vegetative tanning agents causes linkage of microfibrilles as well as loosening and disordering of each level of the porous structure. At the same time, introduction of inorganic filler into the matrix macropores results in packing and ordering of the porous structure on the level of primary fibres as well as in ordering on the fibrilles level.

**Ключевые слова:** эталонная контактная порометрия, коллаген, многоуровневая структура, первичные волокна, фибриллы, микрофибриллы, протофибриллы.

*(Получено 9 сентября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Метод эталонной контактной порометрии (ЭКП), позволяющий диагностировать поры в широком диапазоне ( $3 \cdot 10^{-10}$ – $3 \cdot 10^{-3}$  м), используется для исследования пористой структуры керамики и металлокерамики, полимеров, углеродных материалов, бумаги, пищевых продуктов и многих других объектов [1, 2], в том числе и наноразмерных [3]. Дополнительные возможности ЭКП открывают расчеты порограмм по геометрическим моделям, которые позволяют соотнести участки порограмм с теми или иными структурными элементами и количественно оценить их геометрические параметры [4, 5].

С применением указанного подхода была исследована пористая структура систем на основе жесткой матрицы (макропористой керамики), модифицированной глобулярными наночастицами неорганического ионита. При включении неорганических частиц в лабильную матрицу, например, полимерную, следует ожидать трансформацию ее пористой структуры, и, как результат, изменения ее функциональных свойств. В связи с этим целесообразным является применение разработанного в [4, 5] подхода к диагностике пористой структуры композиционных материалов на основе лабильной матрицы, такой, например, как коллагеновая, характеризующейся многоуровневой организацией [6].

К первому, молекулярному уровню организации относятся триплеты полипептидных цепочек (протофибриллы), толщина которых составляет  $\approx 1,5 \cdot 10^{-9}$  м, ко второму — микрофибриллы ( $\approx 5 \cdot 10^{-9}$  м), а

к третьему — поперечно связанные фибриллы ( $2 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-7}$  м). Фибриллы формируют первичные волокна, которые складываются в пучки (вторичные волокна). Коллагеновые волокна обеспечивают прочность и эластичность натуральной кожи.

Для формирования пористой структуры коллагена в его фазу вводят неорганические наполнители: мел, каолин, диоксид титана и т.д. [7]. При этом наполнитель осаждаётся на структурных элементах коллагеновой матрицы, формируя антиадгезионный слой, который препятствует склеиванию волокон на последующих стадиях обработки и обеспечивает уплотнение структуры. В качестве наполнителя предложен также бентонит [8], к преимуществам которого по сравнению с вышеприведенными веществами, следует отнести легкость диспергирования и хорошую адгезию к поверхности матрицы. Целью работы являлось установление элементов пористой структуры коллагеновой матрицы, на поверхности которых формируются слои неорганического наполнителя (в литературе такие сведения практически отсутствуют). Данная информация в перспективе предоставит возможность целенаправленного формирования функциональных свойств матрицы на стадии введения неорганической составляющей.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения коллагеновой матрицы использовали чепрачную часть кожи крупного рогатого скота. Обработку, предшествующую дублению и включающую, в частности, очистку от волосяного покрова, вымачивание, умягчение и т.д., проводили согласно методикам [9]. Полученную коллагеновую матрицу последовательно подвергали: (1) минеральному дублению с использованием  $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$  (величина pH раствора дубителя составляла 2.8) [9], (2) растительному додубливанию с применением танидов (pH 5) [9], (3) модифицированию бентонитом [8]. После каждой стадии обработки отбирали образцы, промывали их ацетоном, высушивали при 298 К до постоянной массы. Нумерация образцов соответствует стадиям обработки.

Для модифицирования коллагеновой матрицы использовали бентонит Черкасского месторождения (Са-форму), содержащий изначально 26% Si, 7% Al, 5% Fe, 1.8% Ca, 11%  $\text{H}_2\text{O}$ . С использованием метода сканирующей электронной микроскопии установлено, что размер пластинчатых частиц, имеющих неправильную форму, составляет  $\approx 9,5 \cdot 10^{-7}$  м в поперечнике (проанализировано 300 частиц). Удельная поверхность бентонита, определенная методом тепловой десорбции азота, составляет  $3,9 \cdot 10^4 \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ , а объем пор —  $9,6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ .

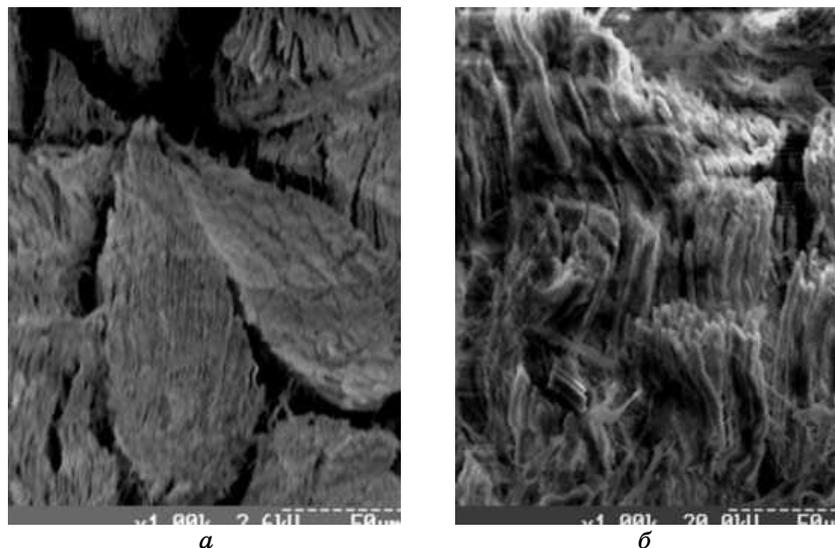
Бентонит активировали в «мягких условиях» с использованием  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  аналогично [10]. Для этого в водную дисперсию высушенного при 373 К бентонита ( $66 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ ) вводили раствор  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  ( $20 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ )

при постоянном перемешивании, осуществляемом при помощи лопастной мешалки (25 об./с). Перемешивание осуществляли на протяжении 1 ч., затем образец коллагеновой матрицы, прошедший стадии обработки 1 и 2, выдерживали в суспензии 40 мин., промывали и высушивали, как указано выше. Было установлено, что указанный способ активации не приводит к изменению размеров частиц бентонита, его удельной поверхности и объема пор, что соответствует литературным данным [11].

Перед порометрическими измерениями образцы вакуумировали при 353 К, в качестве рабочей жидкости использовали октан. Контакт между исследуемыми и эталонными образцами осуществляли при фиксированном давлении 0,1 МПа.

Исходные и обработанные образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), предварительно на поверхность поперечного среза наносили слой Ag.

На рисунке 1, *а* приведена электронная микрофотография образца натуральной кожи, предварительная обработка которой заключалась только в удалении волосяного покрова. На СЭМ-изображении отчетливо видны вторичные волокна каплевидной формы, толщина которых составляет  $\approx 5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$  м. Структура коллагеновой матрицы отлична от структуры исходной кожи: на микрофотографии четко видны переплетающиеся первичные волокна цилиндрической формы, толщина которых составляет  $1 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-6}$  м (рис. 1, *б*). Вторичные волокна при этом практически отсутствуют, что обусловлено



**Рис. 1.** СЭМ-изображение поперечного разреза: исходной кожи (*а*), коллагеновой матрицы (*б*).

**ТАБЛИЦА 1.** Характеристики пористой структуры образцов коллагеновой матрицы.

Параметр	1	2	3
$\rho$ , кг·м <sup>-3</sup>	660	620	630
$\varepsilon_0$	0,54	0,55	0,56
Общий объем пор, м <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>	$8,16 \cdot 10^{-4}$	$8,82 \cdot 10^{-4}$	$8,93 \cdot 10^{-4}$
Объем микропор, м <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>	$6,65 \cdot 10^{-5}$	$5,89 \cdot 10^{-5}$	$5,72 \cdot 10^{-5}$
Объем мезо- и макропор, м <sup>3</sup> ·кг <sup>-1</sup>	$7,49 \cdot 10^{-4}$	$8,23 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-4}$
Общая удельная поверхность, м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup>	$2,16 \cdot 10^5$	$1,97 \cdot 10^5$	$1,94 \cdot 10^5$
Удельная поверхность микропор, м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup>	$2,02 \cdot 10^5$	$1,87 \cdot 10^5$	$1,82 \cdot 10^5$

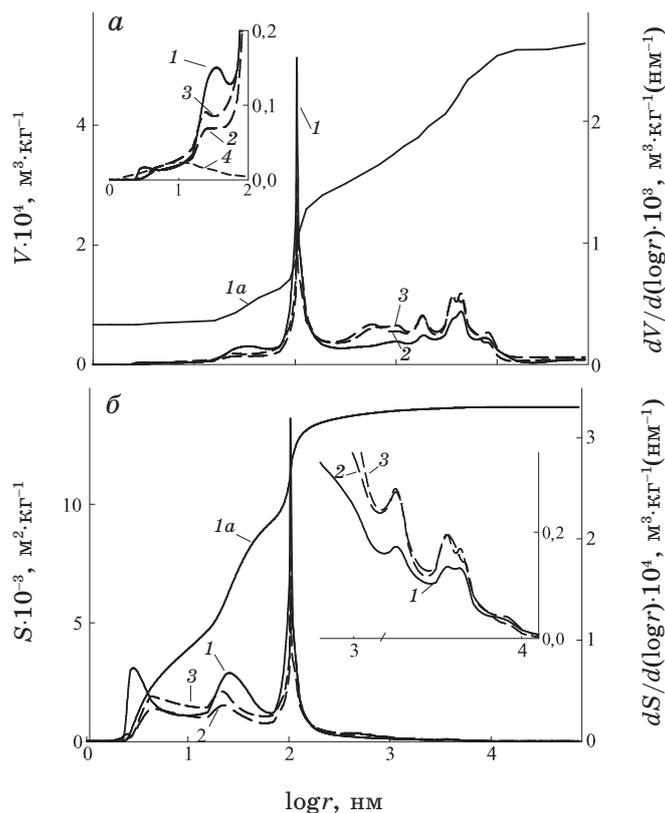
их распушиванием в ходе предобработки [7, 9]. Более мелкие структурные элементы коллагеновой матрицы методом СЭМ не были диагностированы. Тем не менее, поры, образуемые этими элементами, обнаруживаются на порограммах, полученных методом ЭКП.

Характеристики образцов коллагеновой матрицы приведены в табл. 1. Видно, что растительное додубливание, а также последующее модифицирование бентонитом приводят к некоторому уменьшению кажущейся плотности ( $\rho$ ) образцов, при этом несколько возрастает общая пористость ( $\varepsilon_0$ ). Поры, определенные методом ЭКП, находятся в широком диапазоне: от  $1 \cdot 10^{-9}$  до  $1 \cdot 10^{-5}$  м. На долю микропор приходится 93–95% от общей поверхности.

Типичные интегральные зависимости распределения объема  $V$  и поверхности  $S$  от радиуса пор  $r$  для коллагеновой матрицы приведены на рис. 2. На кривой  $S$ – $\log r$  заметны три полуволны, соответствующие определенным уровням структурной организации коллагена: протофибриллам ( $2,0 \cdot 10^{-9}$ – $1,5 \cdot 10^{-8}$  м), микрофибриллам ( $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $6,5 \cdot 10^{-8}$  м), а также фибриллам и первичным волокнам ( $> 6,5 \cdot 10^{-8}$  м). Поры, образуемые каждым из этих структурных элементов, вносят определенный вклад в общую поверхность. Зависимости  $V$ – $\log r$  также демонстрируют 3 участка, отвечающие микрофибриллам, фибриллам ( $6,5 \cdot 10^{-8}$ – $3,16 \cdot 10^{-7}$  м) и первичным волокнам ( $> 3,16 \cdot 10^{-7}$  м). Объем микропор, определенный из интегральных зависимостей  $V$ – $\log r$  по точкам пересечения кривых с осью ординат, составляет 8% (образец 1), 7% (образец 2) и 6% (образец 3) от общего объема пор. Микропоры образуются, очевидно, в основном, за счет контактов полипептидных цепей в триплетах, а также за счет включений, локализованных между структурными элементами.

Более детальную информацию о пористой структуре коллагеновой матрицы можно получить путем анализа дифференциальных порограмм. Нумерация и положения некоторых идентифицируемых полос приведены в табл. 2.

Сопоставление интегральных и дифференциальных порограмм



**Рис. 2.** Распределения: *a* — объема ( $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ ), *б* — поверхности ( $\text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$ ) по радиусам (нм), представленные в интегральной (*1a*) и дифференциальной (*1–4*) формах. Образцы: 1 (*1*, *1a*) 2 (*2*), 3 (*3*), бентонит (*4*). На врезках представлены дифференциальные кривые распределения пор в увеличенном масштабе.

позволяет заключить, что максимумы I–IV отвечают первичным волокнам. Растительное додубливание, а также последующее модифицирование бентонитом приводит к увеличению интенсивности этих пиков, а также к их смещению в сторону более высоких значений величин  $r$ , иными словами, к расширению макропор. Кроме того, для образца 2 заметно расщепление полос II и IV.

Иная последовательность наблюдается для узких максимумов V, соответствующих пустотам между фибриллами. Этот пик для образца 1 наиболее интенсивный и узкий (полуширина составляет  $4 \cdot 10^{-9}$  м). В случае образцов 2 и 3 указанная полоса несколько уширяется ( $8 \cdot 10^{-9}$  и  $7 \cdot 10^{-9}$  м соответственно). Интенсивность пика V для образца 3 выше, чем для образца 2.

Особый интерес вызывают максимумы VI и VII, отвечающие порам

ТАБЛИЦА 2. Расчет порогамм.

№ пика	r, м			γ
	Интервал	экспериментальное значение	рассчитанное значение	
Образец 1				
I	$> 6,60 \cdot 10^{-6}$	$7,43 \cdot 10^{-6}$	$6,00 \cdot 10^{-6}$	0,06
II	$2,51 \cdot 10^{-6} - 6,60 \cdot 10^{-6}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$2,79 \cdot 10^{-6}$	0,05
III	$1,26 \cdot 10^{-6} - 2,51 \cdot 10^{-6}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$	$1,07 \cdot 10^{-6}$	0,02
IV	$6,31 \cdot 10^{-7} - 1,26 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$8,25 \cdot 10^{-7}$	0,02
V	$6,31 \cdot 10^{-8} - 6,31 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$8,82 \cdot 10^{-8}$	0,14
VI	$1,58 \cdot 10^{-8} - 6,31 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-8}$	$2,30 \cdot 10^{-8}$	0,07
VII	$2,40 \cdot 10^{-9} - 5,01 \cdot 10^{-9}$	$2,87 \cdot 10^{-9}$	$3,33 \cdot 10^{-9}$	0,04
Образец 2				
I	$6,61 \cdot 10^{-6} - 1,00 \cdot 10^{-5}$	$8,32 \cdot 10^{-6}$	$6,72 \cdot 10^{-6}$	0,02
IIa	$4,17 \cdot 10^{-6} - 6,31 \cdot 10^{-6}$	$4,57 \cdot 10^{-6}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$	0,02
IIб	$2,82 \cdot 10^{-6} - 4,17 \cdot 10^{-6}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$	$3,04 \cdot 10^{-6}$	0,01
III	$1,32 \cdot 10^{-6} - 2,40 \cdot 10^{-6}$	$1,82 \cdot 10^{-6}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	0,03
IVa	$8,91 \cdot 10^{-7} - 1,26 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-6}$	$7,05 \cdot 10^{-7}$	0,01
IVб	$3,16 \cdot 10^{-7} - 7,94 \cdot 10^{-7}$	$5,75 \cdot 10^{-7}$	$4,89 \cdot 10^{-7}$	0,02
V	$6,31 \cdot 10^{-8} - 1,58 \cdot 10^{-7}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$1,21 \cdot 10^{-7}$	0,01
VI	$1,58 \cdot 10^{-8} - 5,01 \cdot 10^{-8}$	$2,28 \cdot 10^{-8}$	$1,87 \cdot 10^{-8}$	0,02
VII	$2,81 \cdot 10^{-9} - 1,58 \cdot 10^{-9}$	$4,36 \cdot 10^{-9}$	$3,80 \cdot 10^{-9}$	0,05
Образец 3				
I	$> 7,94 \cdot 10^{-6}$	$8,01 \cdot 10^{-6}$	$1,00 \cdot 10^{-5}$	0,07
II	$3,98 \cdot 10^{-6} - 5,01 \cdot 10^{-6}$	$4,38 \cdot 10^{-6}$	$3,13 \cdot 10^{-6}$	0,02
III	$3,16 \cdot 10^{-6} - 3,98 \cdot 10^{-6}$	$3,63 \cdot 10^{-6}$	$2,92 \cdot 10^{-6}$	0,03
IV	$1,41 \cdot 10^{-6} - 2,51 \cdot 10^{-6}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	0,03
V	$7,01 \cdot 10^{-8} - 1,86 \cdot 10^{-7}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	$7,57 \cdot 10^{-8}$	0,01
VI	$1,58 \cdot 10^{-8} - 3,16 \cdot 10^{-8}$	$2,19 \cdot 10^{-8}$	$1,78 \cdot 10^{-8}$	0,02
VII	$2,51 \cdot 10^{-9} - 1,58 \cdot 10^{-9}$	$2,87 \cdot 10^{-9}$	—	—

между микро- и протофибриллами соответственно, поскольку в этом случае может проявляться влияние пористой структуры наполнителя. Тем не менее, сопоставление кривых  $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$  для образца 3

и компактного наполнителя позволяет заключить, что пористость последнего может вносить существенный вклад только в максимум VII, учитывая, что образец 3 содержит только 2,5 масс.% бентонита.

На справедливость такого предположения указывает тот факт, что способ введения наполнителя в матрицу не предполагает фрагментацию частиц [11]. Додубливание и последующее введение бен-

тонита в матрицу приводят к смещению максимумов VI для в сторону больших значений  $r$ , а VII — в сторону меньших по сравнению с соответствующими пиками для образца 1.

Полученные данные рассчитывали с использованием геометрической модели, в соответствии с которой каждый элемент структуры коллагеновой матрицы имеет форму цилиндра (см. рис. 1, б). Цилиндры соединены в шестигранник, при этом на каждый цилиндр приходится одна пустота, форма которой также близка к цилиндрической. В прямоугольник можно вписать 6 кругов — оснований цилиндров, при этом радиус круга составляет 0,17 стороны прямоугольника (рис. 3). Соответственно, площадь 6 кругов — 0,52 площади прямоугольника, а пористость материала, структура которого моделируется таким образом, — 0,48. Эта величина весьма близка к экспериментальным значениям  $\epsilon_0$  для всех образцов. Правомерность использования такой модели подтверждает рис. 1: форма пор, образуемых первичными волокнами, весьма близка к цилиндрической. Анализ СЭМ-изображений фибрилл коллагена [12] позволяет заключить, что данная модель применима и для анализа базисных элементов структуры матрицы.

Расчет порогамм проводили для каждой полосы в интервалах значений  $r$ , при которых не наблюдается перекрытие; диапазоны значений радиусов пор оценивали по зависимостям  $\frac{dV}{d(\log r)} - \log r$  и

$\frac{dS}{d(\log r)} - \log r$ . В заданных диапазонах по интегральным порогам-

мам определяли прирост объема и поверхности ( $\Delta V$  и  $\Delta S$  соответственно); при этом, согласно выбранной модели, величина  $\Delta S$  соответствует суммарной боковой поверхности цилиндров — пор, радиус которых соответствует максимуму пика (площадь основания каждого цилиндра составляет  $\pi r^2$ ). Адекватность модели определяли путем расчета радиуса пор из соотношения  $2 \frac{\Delta V}{\Delta S}$  (см. табл. 2). Видно, что

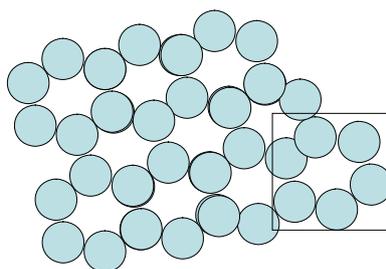


Рис. 3. Схематическое изображение поперечного разреза матрицы.

рассчитанные значения весьма близки к экспериментальным: относительная погрешность не превышает 20%. Пик VII для образца 3 не рассчитывали, поскольку в этом случае заметный вклад в пористую структуру образца может вносить наполнитель.

Для каждого пика, соответствующего порам, формируемым за счет волокон, размер которых находится в достаточно узком интервале, рассчитывали пористость ( $\varepsilon$ ) как  $\varepsilon_0 \frac{\Delta V}{V_0}$  ( $V_0$  — общий объем пор) и соотношение объема пор и твердой фазы ( $\gamma$ ) в соответствии с выражением  $\gamma = \frac{\varepsilon(1 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0}$ . Объем твердой фазы для каждого макси-

муму определяли как  $\gamma \Delta V$ . В то же время объем твердой фазы составляет  $\pi n r_e^2 l$ , где  $n$  — количество пор определенного размера на единицу массы,  $l$  — высота единичного цилиндра (параметры  $n$  и  $l$  не могут быть оценены по результатам порометрических измерений). Поскольку в соответствии с предложенной моделью каждому цилиндру соответствует 1 пустота, форма которой близка к цилиндрической, объем пор, размер которых лежит в узком интервале, находится как  $\pi n r_e^2 l$ ; соответственно:

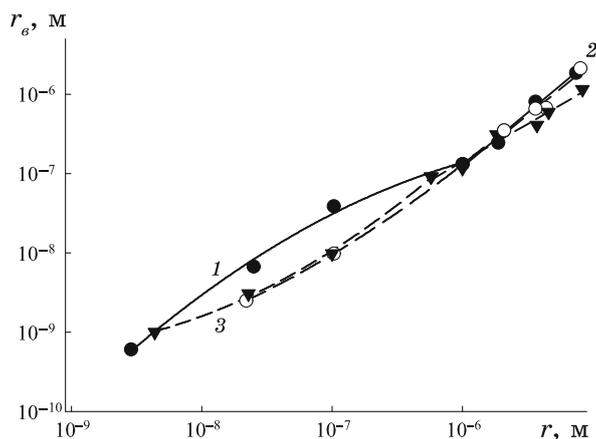
$$r_e = r \sqrt{\gamma}. \quad (1)$$

Следует особо подчеркнуть, что выражение (1) применимо только в достаточно узком интервале пор.

Рассмотрим теперь более детально трансформацию пористой структуры кож при додубливании и введении наполнителя.

Для максимума VII образца 2 найдены большие величины  $r_e$  (рис. 4) и параметра  $\gamma$  (см. табл. 2). В случае максимума VI образец 2 демонстрирует меньшие значения обоих параметров, в этом случае пик сдвигается к началу координат. Анализ выражения (1) показывает, что на уровне протофибрилл происходит разрыхление структуры (уменьшение доли твердой фазы), а на уровне микрофибрилл — уплотнение (увеличение  $\gamma$ ).

Утолщение протофибрилл, формирующих поры VII, является результатом их склеивания при дублировании (рис. 5). В соответствии с современными представлениями это явление при хромовом дублировании, осуществляемом в кислой среде, следует рассматривать как поперечное связывание смежных полипептидных цепочек коллагена за счет включения его карбоксильных групп в комплекс, образуемый Cr(III) [7, 9]. При растительном додубливании, проводимом при pH 5, образуются дополнительные танидные мостики за счет взаимодействия танидов с аминокруппами. В результате такой «сшивки» образуются «мостики» между макромолекулами белка,



**Рис. 4.** Зависимость радиуса волокон (м) от радиуса пор (м). Нумерация кривых соответствует нумерации образцов.

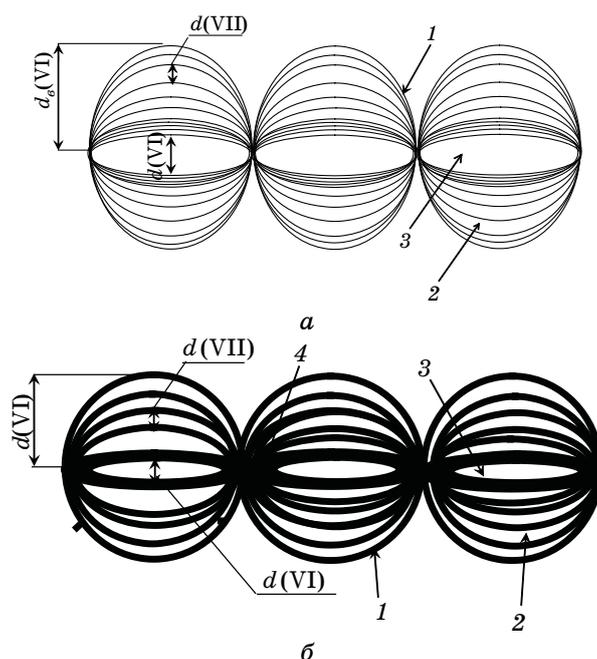
что приводит к утолщению протофибрилл, и одновременно к утоньшению микрофибрилл за счет уменьшения количества структурообразующих элементов. Связывание карбоксильных и аминогрупп при дублировании обеспечивает химическую и термическую устойчивость коллагеновой матрицы.

Сцепление протофибрилл, очевидно, реализуется как между соседними структурными элементами, так и по периметру пор, образуемых микрофибриллами, в результате чего радиус последних уменьшается. С другой стороны, уменьшение размеров пор VI можно формально рассматривать как результат уменьшения толщины микрофибрилл, обусловленного снижением количества протофибрилл в пучках.

Утоньшение микрофибрилл закономерно приводит к уменьшению толщины фибрилл. Поскольку сдвига максимума, соответствующего полосе V, не происходит, то, исходя из формулы (1), можно заключить, что снижение интенсивности максимума V и его уширение связано с разрыхлением пористой структуры на уровне фибрилл, т.е. с уменьшением соотношения размеров пор и волокон (рис. 6). Подтверждением этому служит уменьшение параметра  $\gamma$ .

В случае первичных волокон (максимумы I–IV) уменьшение их толщины при одновременном возрастании объема пор связано, очевидно, с разупорядочением пористой структуры. Увеличение размеров пор I–IV для образца 3 свидетельствует также о практически полном отсутствии склеивания первичных волокон.

Зависимости  $r_g-r$ , представленные в логарифмических координатах, в области  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$  м носят линейный характер (см. рис. 4). Иными словами, указанные зависимости аппроксимируются экспоненциальными функциями типа  $r_g = a_1 r^{a_2}$ , где  $a_1$  и  $a_2$  — эмпирические коэффициенты. Данное выражение можно представить в виде:



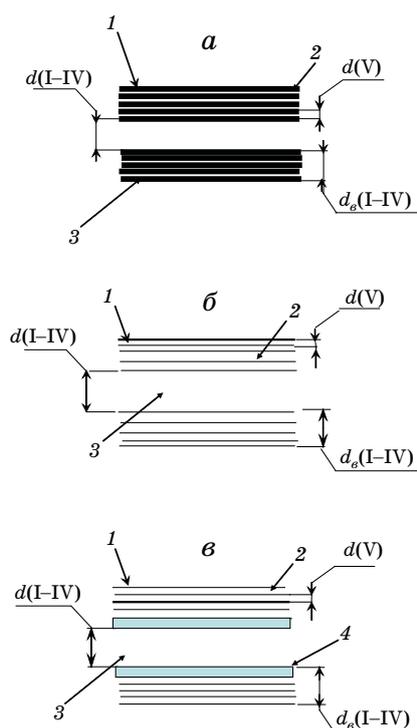
**Рис. 5.** Схематическое изображение переплетения двух микрофибрилл до (а) и после (б) растительного додубливания. Здесь  $d$  — диаметр; 1 — протофибриллы; 2 — поры между протофибриллами; 3 — поры между микрофибриллами; 4 — область шивки микрофибрилл.

$$r = m r_e^k, \quad (2)$$

где  $m = a_1^{-1}$ ,  $k = a_2^{-1}$  (табл. 3). Коэффициенты  $m$  и  $k$  характеризуют плотность упаковки первичных волокон: увеличение этих параметров для образца, подвергнутого растительному додубливанию, свидетельствует о разрыхлении пористой структуры на уровне первичных волокон, что ухудшает прочность и эластичность кожи.

Возрастание микропористости образца 2 обусловлено, очевидно, отложением продуктов растительного дубления на поверхности структурных элементов коллагеновой матрицы.

Осаждение бентонита, очевидно, происходит только в макропорах, которые образуются за счет первичных волокон. Объем слоя рассчитывали по приросту величины  $r_e$  для образца 3 в области максимумов I и III. Найдено, что в среднем слой наполнителя занимает 10% от общего объема пор образца 3. По интегральным порогам были найдены значения объема пор, размер которых превышает  $5 \cdot 10^{-7}$  м, т.е. доступных для проникновения частиц ( $2,91 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ ), таким образом, объем наполнителя составляет  $2,91 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$ . Учитывая массовое содержание бентонита в образце ( $2,54 \cdot 10^{-2} \text{ кг} \cdot \text{кг}^{-1}$ ),



**Рис. 6.** Схематическое изображение первичных волокон в образце коллагеновой матрицы после хромового дубления (*a*), после растительного дубления (*б*) и введения наполнителя (*в*). Здесь: 1 — фибриллы; 2 — поры между фибриллами; 3 — поры между первичными волокнами; 4 — слой бентонита.

**ТАБЛИЦА 3.** Параметры  $m$  и  $k$  уравнения (2).

Образец	$m$	$k$
1	0,05	0,73
2	14	1,06
3	0,09	0,75

кажущаяся плотность слоя в матрице составляет  $873 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ . Принимая во внимание, что кажущаяся плотность растертого порошка сухого бентонита составляет  $1080 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$ , расчет толщины слоя можно считать удовлетворительным. Некоторое уменьшение плотности внутрипорового слоя может быть обусловлено формированием в порах более рыхлой структуры наполнителя.

В случае образца 3 найдено некоторое увеличение толщины вторичных волокон для максимумов I–IV по сравнению с образцом 2,

при этом параметр  $\gamma$  остается практически неизменным (для образца 2 параметры  $\gamma$  суммировали для пиков IIa и IIб, а также IVa и IVб) за исключением полосы I. Анализ формулы (1) позволяет заключить, что при увеличении размеров пор возрастание параметра  $\gamma$  обусловлено упорядочением пористой структуры, в результате чего в выбранный интервал  $r$  попадает большее количество пор, образуемых первичными волокнами радиусом  $r_0$ . Уменьшение коэффициентов уравнения (2) свидетельствует об уменьшении соотношения  $r/r_0$  (уплотнение структуры), определяющего такие функциональные свойства коллагеновой матрицы, как прочность и намокаемость. Уменьшение данного соотношения обусловлено увеличением толщины волокон за счет осаждения бентонита (см. рис. 6). Возрастание размеров макропор образца, модифицированного бентонитом, по сравнению с образцом 2 свидетельствует о «просадке» первичных волокон.

Под действием наполнителя происходит, очевидно, упорядочение структуры матрицы на уровне фибрилл, о чем свидетельствует увеличение интенсивности максимума V, а также некоторое его сужение. В то же время наполнитель не оказывает влияния на упаковку микро- и протофибрилл: толщина этих структурообразующих элементов, положения максимумов пиков V и VI, а также параметр  $\gamma$  (полоса VI) для образцов 2 и 3 практически не изменяются.

### 3. ВЫВОДЫ

С применением метода ЭЖП с последующим расчетом порограмм по геометрической модели непересекающихся цилиндров проанализировано влияние способов обработки на пористую структуру коллагеновой матрицы. Найдено, что растительное додубливание приводит к сшиванию протофибрилл и, соответственно, к разрыхлению и разупорядочению пористой структуры на всех уровнях. В то же время введение в макропоры частиц бентонита приводит к уплотнению и упорядочению пористой структуры на уровне первичных волокон, а также к упорядочению на уровне фибрилл. Таким образом, показана возможность применения метода ЭЖП с последующей обработкой результатов в соответствии с геометрической моделью для диагностики композиционных органо-неорганических материалов на основе лабильной матрицы, структура которой является многоуровневой.

Модель непересекающихся цилиндров не учитывает сужение-расширение и пересечение пор, вследствие этого предложенный способ анализа порограмм предполагает их расчет в достаточно узких интервалах размеров пор, образованных определенными структурными элементами. Тем не менее, модель позволяет количественно оценить размеры волокон, при этом размер каждого элемента многоуровневой структуры коллагеновой матрицы соответствует литературным данным.

**ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА**

1. Yu. M. Volkovich, V. E. Sosenkin, and V. S. Bagotzky, *J. Power Sources*, **195**, No. 17: 5429 (2010).
2. Yu. M. Volkovich, V. S. Bagotzky, V. E. Sosenkin, and I. A. Blinov, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **187–188**: 349 (2001).
3. Y. M. Volkovich, A. V. Sakars, and A. A. Volinsky, *Int. J. Nanotechnology*, **2**, No. 3: 292 (2005).
4. В. Н. Бемяков, Ю. С. Дзязько, Ю. М. Вольфович, В. Е. Сосенкин, Н. Ф. Никольская, *Доповіди НАН України*, № 11: 121 (2009).
5. Yu. Dzyazko, Yu. Volkovich, V. Sosenkin, N. Nikolskaya, V. Belyakov, *Proc. of XXVth Int. Symposium 'Ars Separatoria 2010'* (July 4–7, 2010) (Torun, Poland: Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu Mikolaja Kopernika: 2010).
6. Т. Т. Березов, Т. Ф. Коровкин, *Биологическая химия* (Москва: Медицина: 1998).
7. *Химия и технология кожи* (Ред. Ф. О'Флаэрти) (Москва: Легкая индустрия: 1964), т. 3.
8. O. Mokrousova and A. G. Danilkovich, *Sci. Proc. Riga Technical University 'Material Science and Applied Chemistry Series'*, **1**, Part 14: 83 (2006).
9. *Химия и технология кожи и меха* (Ред. И. П. Страхов) (Москва: Легпромбытиздат: 1985).
10. Е. Г. Агабальянц, *Методы физико-химического контроля буровых глинистых суспензий* (Киев: Техника: 1965).
11. В. П. Финевич, Н. А. Аллерт, Т. Р. Карпова, В. К. Дуплякин, *Рос. хим. журн.*, **11**, № 4: 69 (2007).
12. O. Ohtani, T. Ushiki, T. Taguchi, and A. Kikuta, *Arch. Histol. Cytol.*, **51**, No. 3: 249 (1988).