

УДК 544.23.022+544.725+675.1.01/08

ИЗМЕНЕНИЕ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КОЛЛАГЕНОВОЙ МАТРИЦЫ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОВЕРХНОСТИ

Ю.С. Дзязько^{1*}, Е.Р. Мокроусова², Ю.М. Вольфович³, Н.Ф. Никольская³, В.Е. Сосенкин³

¹ *Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского Национальной академии наук Украины
просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина*

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

³ *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
Ленинский проспект, 31, Москва, 119991, Россия*

Для исследования многоуровневой структуры коллагеновой матрицы – перспективного материала для создания мембран функционального назначения – использовали методы эталонной контактной порометрии, а также сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии. Применена разработанная нами ранее геометрическая модель непересекающихся цилиндров для расчета размера волокон, формирующих коллагеновую матрицу. Проанализировано функциональное назначение гидрофильных и гидрофобных пор, образованных различными структурными элементами матрицы. Показано, что химическое модифицирование поверхности приводит к разрыхлению структуры на уровнях макромолекул, микрофибрилл и фибрилл, а введение в матрицу частиц бентонита микронного размера – к ее уплотнению на уровне первичных волокон.

ВВЕДЕНИЕ

Коллаген – составляющая живых тканей, выполняющая защитную, структурную, механическую, питательную и репаративную функции. К основным областям его использования следует отнести легкую (производство кожаных изделий) [1], пищевую [2] и фармацевтическую [3, 4] промышленности. Мембраны на основе коллагена рассматриваются в качестве перспективных материалов для сорбционных [5] и баромембранных процессов разделения [6]; при этом используется матрица как на натуральной [5], так и на искусственной основе [6]. Такие мембраны отличаются механической прочностью, эластичностью и привлекательны с экономической точки зрения.

Функциональные свойства мембран обусловлены химическим составом поверхности и пористой структурой [7]. В случае коллагеновых мембран пористость определяется либо условиями обработки (натуральные материалы), либо условиями осаждения коллагена из соответствующих растворов (искусственные материалы). Задачей данной работы являлась диагностика пористой структуры натурального коллагена, подвергнутого химической обработке, с целью разработки стратегии получения мембран для процессов разделения. Использован метод эталонной контактной

порометрии (ЭКП), позволяющий определять гидрофильные и гидрофобные поры в широком диапазоне ($3 \cdot 10^{-10}$ – $3 \cdot 10^{-4}$ м) [8, 9]. Разработанный ранее способ анализа порограмм по геометрическим моделям позволяет отнести полосы к различным структурным элементам и оценить размеры последних [10, 11]. Необходимость такого подхода продиктована тем, что коллагеновая матрица характеризуется многоуровневой структурой. Ее основу составляют триплеты полипептидных цепочек – макромолекулы ($\approx 1,5$ нм), образующие микрофибриллы (≈ 5 нм) [12], которые формируют фибриллы (20–100 нм), а те, в свою очередь, – первичные волокна микронных размеров. Первичные волокна объединяются в пучки – вторичные волокна, толщина которых составляет ≈ 100 мкм. Образование волокон возможно благодаря углеводам гликозаминогликанам, которые, соединяясь с неколлагеновыми белками, образуют протеогликаны, ассоциирующиеся с коллагеном.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали образцы, взятые из брюшного участка кожного покрова (шкуры) крупного рогатого скота, которые были законсервированы в насыщенном растворе NaCl. Образец 1 представлял собой исходную кожу

* контактный автор dzyazko@ionc.kiev.ua

после вымачивания (1) в воде, содержащей Na_2SiF_6 и Na_2CO_3 (расконсервация). Для получения образца 2 вымоченную кожу далее последовательно обрабатывали (2) совместным раствором $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и Na_2S для удаления волосяных луковиц и разрыхления коллагеновой структуры, (3) раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для удаления щелочных реагентов, (4) раствором панкреатина (умягчение) и в завершении химической обработки – раствором, содержащим H_2SO_4 , CH_3COOH и NaCl с целью распушивания волокон. В результате указанных процедур удаляются продукты распада неколлагеновых включений белковой природы, жиры и углеводы, и, таким образом, образец 2 представляет собой коллагеновую матрицу. Образец 3 получали при последовательной обработке образца 2 раствором $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$ (дубление), после чего – раствором NaHCO_3 (нейтрализация). Образец 3 подвергали растительному додубливанию с применением танидов (рН 5) и модифицированию бентонитом [13], получая при этом образец 4.

Использовался бентонит Черкасского месторождения (Са-форма), содержащий изначально 26 % Si, 7 % Al, 5 % Fe, 1,8 % Ca, 11 % H_2O , с удельной поверхностью $39 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и объемом пор $9,6 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Bentonит активировали с использованием раствора $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ аналогично методике, описанной в [14]. Указанный способ активации не приводит к изменению размеров частиц бентонита [15]. Образец 3, подвергнутый додубливанию, выдерживали в суспензии 40 мин.

Порометрические измерения проводили согласно [8, 9], в качестве рабочих жидкостей использовали октан или воду, образцы предварительно вакуумировали при 353 К. Контакт между исследуемыми и эталонными образцами осуществляли при фиксированном давлении 0,1 МПа.

Образцы изучали также при помощи трансмиссионного электронного микроскопа JEM-1230 (Jeol) и сканирующего электронного микроскопа Jeol-6700. Предварительно на поверхность поперечного среза наносили слой Pt.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Типичные интегральные зависимости распределения объема пор (V) по радиусам (r), полученные при использовании октана в качестве рабочей жидкости, представлены на рис. 1а. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов. На кривых $V - \lg r$ прослеживаются

3 полуволны, соответствующие определенным уровням структурной организации коллагена: микрофибриллам, фибриллам и первичным волокнам (образцы 2–4). В то же время для образца 1 первая полуволна отвечает макромолекулам, а соответствующая микрофибриллам – практически не выражена. Слабо выражена также полуволна в области 1–100 мкм, отвечающая первичным волокнам. Объем микропор, определенный из интегральных зависимостей $V - \lg r$ по точкам пересечения кривых с осью ординат, составляет 9,5 (образец 1), 5,9 (образец 2), 7,2 (образец 3) и 4,4 % (образец 4) от общей пористости. Микропоры формируются, очевидно, полипептидными цепочками в триплетах, а также неколлагеновыми включениями.

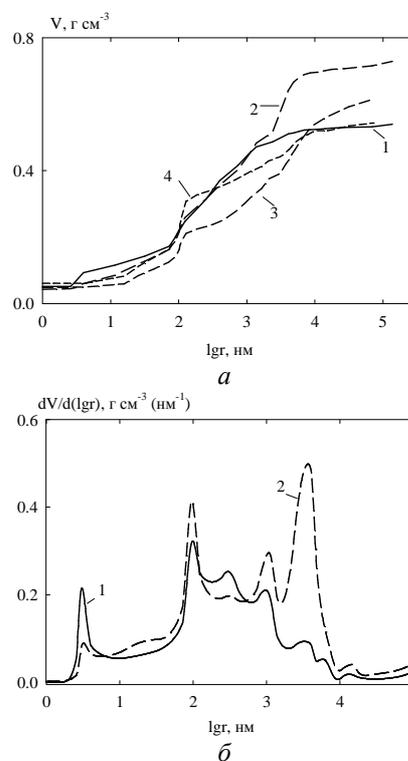


Рис. 1. Интегральное (а) и дифференциальное (б) распределение пор по радиусам; рабочая жидкость – октан. Нумерация кривых соответствует нумерации образцов

На дифференциальной порограмме (рис. 1б) для образца 2 прослеживается максимум, отвечающий макромолекулам ($\lg r = 0,5$). Тем не менее, полоса демонстрирует меньшую интенсивность по сравнению с образцом 1, для которого в указанной области присутствует узкий пик, свидетельствующий об упорядоченности структуры на уровне макромолекул. Фибриллярные макромолекулы видны и на ТЭМ-изображении образца 2 (рис. 2).

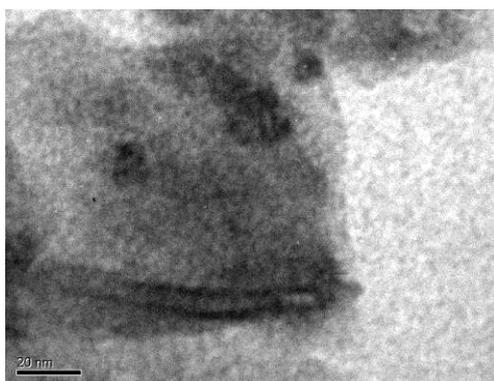


Рис. 2. ТЭМ-изображение образца 2

Для образца 2 (рис. 1). максимум, соответствующий микрофибриллам ($lgr=0,4-0,6$), выражен более четко, тогда как для исходного образца эта полоса практически не заметна. В случае образца 1 интенсивность пиков для пор, относящихся к фибриллам и первичным волокнам ($lgr \geq 1,8$), убывает с увеличением радиуса; граница между порами, которые отвечают фибриллам и первичным волокнам, достаточно размыта. В то же время образец 2 демонстрирует достаточно узкий максимум ($lgr=3-4$), более интенсивный по сравнению с пиком для фибрилл.

Большая интенсивность полосы, относящейся к макромолекулам образца 1 (рис. 1), содержащего неколлагеновые включения, по сравнению с химически обработанным, обусловлена, вероятно, тем, что такие включения формируют собственную пористую структуру, аналогичную таковой для макромолекул коллагена. Наличие этих включений обуславливает большую микропористость образца 1 относительно образца 2. Кроме того, для образца 2 возрастание интенсивности максимумов, соответствующих микрофибриллам, фибриллам и волокнам, обусловлено, очевидно, тем, что неколлагеновые включения заполняют пустоты между этими структурными элементами.

Неизменность положений максимумов при $lgr > 2,5$ (рис. 1б), свидетельствует о том, что неколлагеновые включения не гофрируют поры, образуемые элементами иерархической структуры, начиная с микрофибрилл, а закупоривают их. Сужение и увеличение интенсивности пика, отвечающего фибриллам ($lgr=2$), свидетельствует об упорядочении структуры на этом уровне после удаления таких "пробок". Появление слабо выраженного пика, соответствующего макромолекулам, (образец 2), свидетельствует о некотором упорядочении структуры и на этом уровне.

В порах, образуемыми макромолекулами,

также располагаются неколлагеновые включения. При их удалении увеличивается интенсивность полосы ($lgr=0,5$) на дифференциальных кривых распределения поверхности (S) по радиусам (рис. 3а).

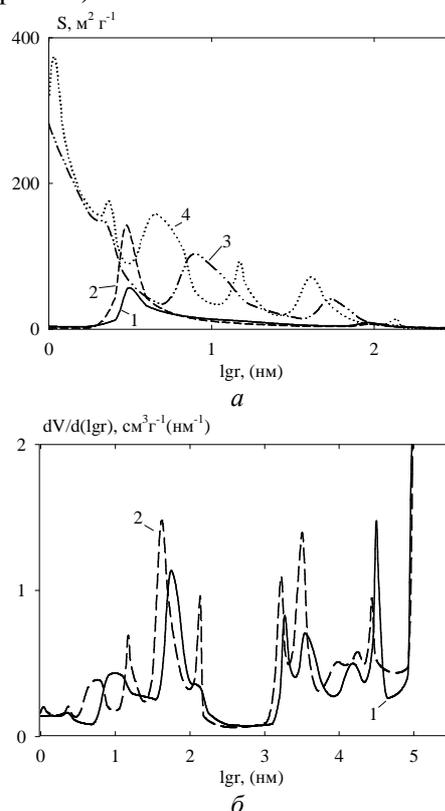


Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения поверхности (а) и объема пор (б) по радиусам для образца 1 (1, 3) и 2 (2, 4). Рабочая жидкость: а – октан (1, 2); вода (3, 4); б – вода (1, 2)

При набухании образцов 1 и 2 в воде найдена большая пористость, чем в случае октана (рис. 3б), что обусловлено наличием групп $-NH_2$, $-COOH$ и $-OH$ полипептидных цепочек, способных координировать воду. На порограммах становится виден максимум в области $lgr \geq 5$, отвечающий вторичным волокнам: при использовании в качестве рабочей жидкости октана размеры пор, образуемых этими структурными элементами, находятся выше предела чувствительности метода ЭКП. Более того, для образца 2 максимум, соответствующий макромолекулам, расщепляется на 2 составляющие: на порограмме проявляется слабо выраженный пик при $lgr \geq 0$. О расщеплении этого максимума свидетельствует неизменность положения полосы при $lgr=0,4$ как для исходного образца, так и для химически обработанного (неизменность размера порообразующих структурных элементов). Появление

дополнительного максимума для образца 2 свидетельствует о высвобождении пор, занятых неколлагеновыми включениями, которые носят гидрофильный характер. Как видно из рис. 3а, дополнительный максимум прослеживается также и для образца 1, хотя его интенсивность несколько ниже. Дополнительный максимум является достаточно размытым для исходного образца и более узким для химически обработанного, что свидетельствует об упорядочении структуры при удалении неколлагеновых включений, которые закупоривают поры, образуемые макромолекулами, и приводят к их растяжению. Таким образом, можно говорить о двух зонах в макромолекулах: неупорядоченных и упорядоченных. Упорядоченным зонам макромолекул соответствует острый максимум при $\lg r = 0,4$ (рис. 1б).

Появление дополнительных максимумов для образцов 1 и 2 свидетельствует о гидрофильности включений, локализованных в порах между макромолекулами. Удаление таких включений приводит к ослаблению гидрофильных свойств поверхности и уменьшению набухаемости. При этом уменьшается размер всех элементов иерархической структуры, начиная с макромолекул, в результате чего соответствующие максимумы для образца 2 смещаются в сторону меньших значений r по сравнению с образцом 1.

Обращение интенсивности максимумов, отвечающих упорядоченным зонам макромолекул, для исходной и химически обработанной коллагеновой структуры в октане и воде свидетельствует о гидрофобности неколлагеновых включений между микрофибриллами, фибриллами и волокнами. Химическая обработка щелочным и кислотным раствором приводит к удалению также и гидрофобных включений и, соответственно, к упорядочению пористой структуры на всех уровнях, начиная с макромолекул.

При набухании в воде образца 2 максимум, отвечающий микрофибриллам, расщепляется на две составляющие: сглаженный максимум ($\lg r = 0,8$) соответствует разупорядоченным микрофибриллам, а узкий ($\lg r = 1,2$) – регулярным.

Прослеживается также более четкое разделение пор, отвечающих тем или иным элементам иерархической структуры. Положения максимумов, отвечающих порам фибрилл и первичных волокон, различаются на порядок (область $\lg r = 2 \div 3$). В этом случае можно говорить также о двух видах фибрилл – упорядоченных ($\lg r \approx 1,6 \div 1,8$) и разупорядоченных ($\lg r \approx 2,1$).

Последние видны на СЭМ-изображении образца 2, в то время как регулярно расположенные фибриллы плотно упакованы в первичные волокна (рис. 4).

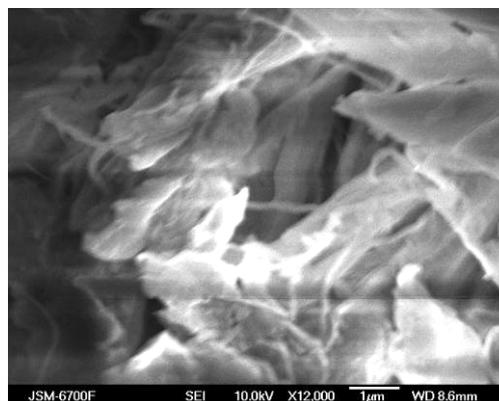


Рис. 4. СЭМ-изображение образца 2

На основании полученных результатов можно сделать заключение о функции различных элементов иерархической структуры коллагена. Роль регулярных пор, образуемых макромолекулами, микрофибриллами и фибриллами, сводится к транспортировке воды. Функция разупорядоченных пор, которые формируются макромолекулами, заключается, очевидно, в аккумулировании влаги. Удержанию влаги способствуют и гидрофильные включения, сосредоточенные в этих порах. Нерегулярные поры, образуемые микрофибриллами и макромолекулами, регулируют поступление влаги в необходимых количествах.

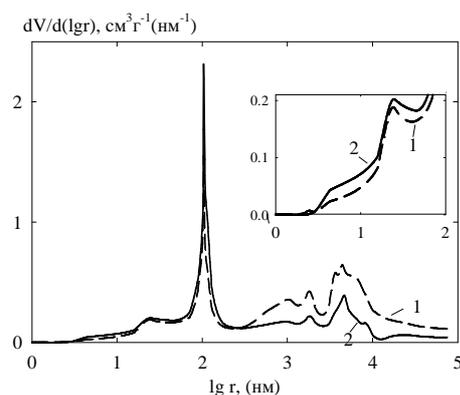


Рис. 5. Дифференциальное распределение пор по радиусам для образцов 3 (1) и 4 (2); рабочая жидкость – октан. На вкладке приведены порограммы в увеличенном масштабе

Таковую же функцию выполняют и гидрофобные включения, которые, кроме того, предохраняют от затопления макропоры, ответственные за газо- и теплообмен. Такие поры образуются в результате переплетения первичных и вторичных волокон.

Рассмотрим теперь влияние дублирования, до-

дублирования и модифицирования неорганическими частицами на пористую структуру коллагеновой матрицы (рис. 5). Сопоставление данных, полученных для образцов 2 и 3 в октане, свидетельствует о том, что кислотная обработка (образец 2) и дублирование (образец 3) приводит к разупорядочению пористой структуры на уровне макромолекул (сглаживание и уменьшение интенсивности максимума при $\lg r = 0,5$). Одновременно происходит упорядочение структуры на уровне микрофибрилл: максимум при $\lg r = 1,3$ становится более выраженным. В области регулярных фибрилл ($\lg r = 2$) интенсивность максимума резко возрастает, а его ширина уменьшается, что свидетельствует об упорядочении структуры на этом уровне. В то же время нерегулярные фибриллы ($\lg r = 3$) и первичные волокна образца 3 являются более разупорядоченными по сравнению с образцом 2, о чем свидетельствует большая размытость пиков и их меньшая интенсивность. Распушивание волокон обусловлено удалением неколлагеновых включений – протеогликанов, ассоциированных с коллагеновыми волокнами. Этот эффект проявляется для макромолекул, а также на высоких уровнях организации.

На низшем уровне организации при дублировании, помимо удаления связующего, происходит связывание смежных полипептидных цепочек коллагена за счет включения его карбоксильных групп в комплекс, образуемый Cr(III) [1]. При этом происходит разупорядочение макромолекул, и, соответственно, микрофибрилл. Подтверждением этого предположения является большая размытость максимумов макромолекул и микрофибрилл для образца 4 по сравнению с образцом 3. Действительно, растительное дублирование сводится к дополнительной сшивке полипептидных цепочек посредством танидных мостиков, при этом происходит связывание групп $-\text{COOH}$ и $-\text{OH}$.

Возрастание микропористости образца 3 по сравнению с образцом 2 обусловлено отложением продуктов дублирования на поверхности макромолекул и микрофибрилл. Вероятно, это является дополнительным фактором, обеспечивающим деформацию соответствующих пор.

Упорядочение на уровне регулярных фибрилл (увеличение интенсивности и сужение соответствующего максимума для образца 3 по сравнению с образцом 2) обусловлено удалением с их поверхности "пробок" гидрофильных белково-углеводных включений, деформируемых этими структурными

элементами поры. Вероятно, это предположение справедливо и для более низких уровней организации.

Гидрофильные белково-углеводные включения выполняют связывающую функцию для разупорядоченных фибрилл и элементов более высокого уровня организации – при удалении этих включений соответствующие полосы на порограммах расширяются, а их интенсивность уменьшается.

Осаждение микронных частиц бентонита происходит только в макропорах, образуемых первичными волокнами. Подтверждением этого является смещение соответствующих максимумов в область более высоких значений радиуса пор для образца 4 по сравнению с образцом 2. Частицы, вероятно, выполняют функцию своеобразного "пресса", сдавливающего волокна. В результате пористая структура на уровне регулярных фибрилл становится более упорядоченной, о чем свидетельствует возрастание интенсивности максимума при $\lg r = 2$.

Полученные данные рассматривали с использованием геометрической модели, в соответствии с которой каждый элемент структуры коллагеновой матрицы имеет форму цилиндра (рис. 6) [11]. Цилиндры соединены в шестигранник, на каждый цилиндр приходится одна пустота, форма которой также близка к цилиндрической.

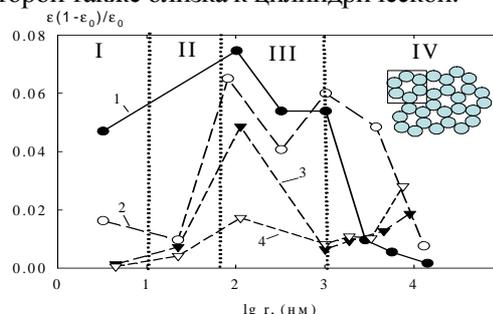


Рис. 6. Вклад твердой фазы в общий объем волокон на каждом уровне организации; рабочая жидкость – октан. Уровни: I – макромолекулы, II – микрофибриллы, III – фибриллы, IV – первичные волокна. На вставке: схема соединения структурных элементов в пучки

В прямоугольник можно вписать 6 кругов – оснований цилиндров, при этом радиус круга составляет 0,17 часть стороны прямоугольника. Соответственно площадь 6 кругов – 0,52 площади прямоугольника, а пористость материала – 0,48.

Расчет порограмм проводили для каждой полосы в интервалах значений r , при которых не наблюдается перекрытие (таблица).

Таблица. Параметры пористой структуры образцов коллагеновой матрицы (А – выбранный диапазон радиуса пор; В – эффективный радиус пор; С – пористость на данном уровне; D – радиус структурных элементов)

Уровень	№	А, нм	В, нм	С	D, нм	
макро молекулы	1	2,5÷4,0	3,2	0,034	0,7	
	2	2,5÷4,0	3,2	0,016	0,4	
	3	4-5	4,5	0,002	0,2	
	4	4,0-5,0	4,5	$9,43 \times 10^{-4}$	0,2	
микро фибриллы	1	–	–	–	–	
	2	20÷25	22	0,009	2,2	
	3	20÷25	22	0,009	1,9	
	4	20÷25	22	0,007	1,9	
фибриллы	1	79÷126	103	0,054	28*	
		251÷398	324	0,039	75**	
	2	63-100	81	0,064	21*	
		251-398	325	0,040	65**	
	3	100-126	113	0,057	25**	
		891-1122	1006	0,008	81**	
	4	100-126	113	0,027	15*	
		891-1122	1996	0,013	91**	
	первичные волокна	1	794-1258	1026	0,039	238
			2511-3162	2837	0,007	278
			5012-6310	5661	0,004	421
			12589-15849	14219	0,0012	579
2		794-1259	1026	0,059	251	
		2512-5012	3762	0,14	829	
3		10000-15849	12924	0,007	1128	
		1659-2089	1874	0,011	181	
4		4169-5012	4590	0,015	519	
		7506-10000	8972	0,022	1228	
		1660-2089	1874	0,017	195	
		4585-5012	4798	0,016	333	
	5012-10000	7506	0,044	1259		

* регулярно расположенные фибриллы
 ** нерегулярно расположенные фибриллы

Диапазоны радиусов пор оценивали по зависимостям $dV/d(\lg r) - \lg r$. В заданных диапазонах по интегральным порогам определяли прирост объема (ΔV) и рассчитывали вклад каждого уровня в общий объем твердой фазы как $\varepsilon(1 - \varepsilon_0)/\varepsilon_0$, где ε_0 – общая пористость, ε – пористость, обусловленная структурными элементами того или иного уровня. Объем твердой фазы для каждого максимума определяется как $\varepsilon \Delta V(1 - \varepsilon_0)/\varepsilon_0$ или $\pi n r_e^2 l$, где r_e – радиус волокон, 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 находится в узком интервале, находится как $\pi n r_e^2 l$, соответственно

$$r_e = r \sqrt{\frac{\varepsilon(1 - \varepsilon_0)}{\varepsilon_0}}$$

Следует особо подчеркнуть, что приведенное выражение применимо только в достаточно узком интервале пор. Вклад твердой фазы в общий объем волокон на каждом уровне организации представлен на рис. 6 в зависимости от эффективного радиуса пор, соответствующих максимумам порогам, полученных при использовании в качестве рабочей жидкости октана. Данный параметр отражает разрыхление-уплотнение структуры. Для микрофибрилл образца 1 эта величина не была рассчитана, поскольку соответствующий максимум практически не идентифицируется. Из рисунка видно, что химическая обработка, дублирование и додубливание приводят последовательно к разрыхлению структуры на уровнях макромолекул, микрофибрилл и фибрилл. В случае образца 2 это связано с удалением гидрофильных включений, не ассоциированных с коллагеном, а также гидрофобных неколлагеновых составляющих.

Для образцов 3 и 4 разрыхление, очевидно, обусловлено тем, что указанные структурные элементы становятся более тонкими вследствие сшивки полипептидных цепочек. Подтверждением этого предположения являются данные таблицы: рассчитанная толщина макромолекул, микрофибрилл и фибрилл уменьшается в последовательности образец 1 > образец 2 > образец 3 > образец 4. Уплотнение структуры на уровне первичных волокон для образца 2, по сравнению с исходным, обусловлено, вероятно, упорядочением фибрилл ($r = 2,1$ нм), которые после удаления деформирующих примесей присоединяются к пучкам, образуя эти волокна.

К уплотнению первичных волокон приводит и удаление "пробок" гидрофильных включений, связанных с коллагеном. При этом небольшие пучки фибрилл, не относящиеся к первичным волокнам, к последним не присоединяются. Более того, вследствие удаления связующего расстояние между фибриллами в таких пучках увеличивается, в результате чего соответствующий максимум на порогам сдвигается в область первичных волокон ($\lg r \approx 3$). Таким образом, нерегулярно расположенные фибриллы могут быть идентифицированы только путем расчета порогам. Следовательно, углеводно-белковая гидрофильная связующая обеспечивает формирование структуры фибрилл, не входящих в состав первичных волокон.

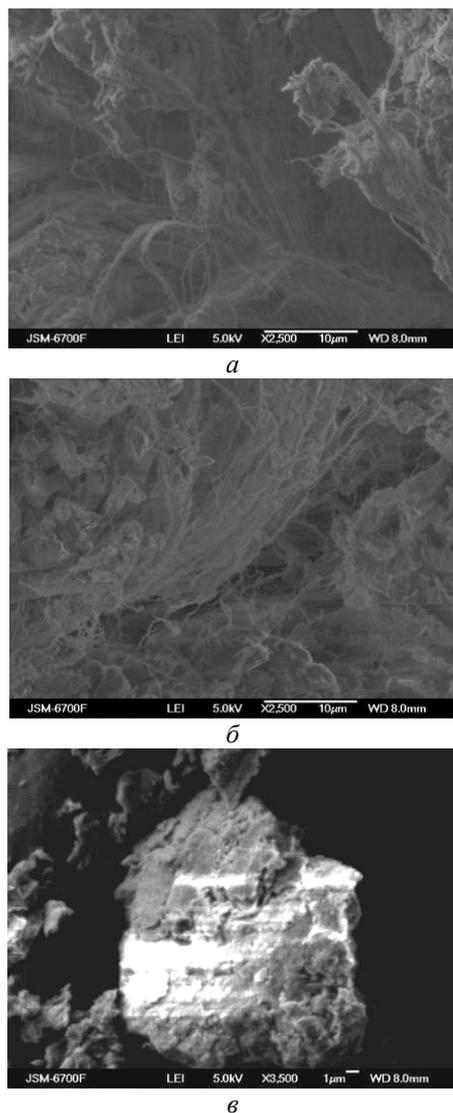


Рис. 7. СЭМ-изображения первичных волокон образцов 3 (а), 4 (б) и бентонита (в)

Уменьшение толщины первичных волокон для образца 3 по сравнению с образцом 2 связано со сжатием фибрилл при дублении. Образец 4 демонстрирует как уменьшение (обусловленное дополнительным сжатием фибрилл в результате додубливания, а также уплотнением под влиянием слоя неорганического наполнителя), так и увеличение толщины волокон (в результате осаждения слоя бентонита – гофрирования макропор). Как видно из рис. б, тенденция к уплотнению первичных волокон нарастает по мере перехода от более тонких к более массивным. Подтверждением предположения о гофрировании макропор является СЭМ-изображения образцов 3 и 4, сопоставление которых позволяет идентифицировать пластинки бентонита, осажденного на первичных волокнах (рис. 7).

ВЫВОДЫ

Порометрические измерения в широком диапазоне радиусов пор с последующим расчетом порограмм в рамках модели непересекающихся цилиндров позволяют диагностировать многоуровневую структуру как исходной кожи, так и подвергнутой химической обработке. Коллагеновая матрица является привлекательной основой для создания сорбционных органико-неорганических материалов, при этом условия синтеза должны исключать формирование крупных агрегатов частиц в порах, образуемых вторичными волокнами, поскольку наличие таких частиц обуславливает низкую скорость сорбции. Роль модификатора, например, бентонита, должна сводиться к гофрированию пор. Фрагментация этого материала в жестких условиях позволяет получать наночастицы, которые могут быть осаждены на стенках пор, образуемых не только первичными волокнами, но и элементами более низкого уровня. В то же время для мембранного разделения необходимо элиминирование крупных пор, что может быть достигнуто при закупорке пор наночастицами неорганической составляющей или их агрегатами [10]. В этом случае для заполнения матрицы рекомендуется использование золь-гель метода.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Гвоздев Ю.М.* Химическая технология изделий из кожи. – Москва: Академия, 2003. – 256 с.
2. *Рогожин В.В.* Биохимия мышц и мяса. – Санкт-Петербург: Гиорд, 2009. – 240 с.
3. *Takezawa T, Fukuda M, McIntosh-Ambrose W. et al.* Development of novel cell culture systems utilizing the advantages of collagen vitrigel membrane // *Yakugaku Zasshi.* – 2010. – V. 130, N 4. – P. 565–574 (in Japanese).
4. *Краснюк И.Н.* Фармацевтическая технология: Технология лекарственных форм. – Москва: Академия, 2004. – 464 с.
5. *Liao X., Ma H., Wang R., Shi B.* Adsorption of UO_2^{2+} on tannins immobilized collagen fiber membrane // *J. Membr. Sci.* – 2004. – V. 243, N 1–2. – P. 235–241.
6. *Chen Y., Crawford R.W., Oloyede A.* Preliminary evaluation of the capacity of surface-active phospholipids to provide semipermeability in a saline filtration environment // *Med. Sci. Monit.* – 2007. – V. 13, N 4. – P. 101–105.
7. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P.* Characterization of ion-exchange membrane materials: properties vs structure //

- Adv. Colloid Interface Sci. – 2008. – V. 139, N 1–2. – P. 3–28.
8. Volfkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. Application of the standard porosimetry method for nanomaterials // Int. J. Nanotechnol. – 2005. – V. 2, N 3. – P. 292–302.
 9. Volfkovich Yu.M., Sosenkin V.E., Bagotzky V.S. Structural and wetting properties of fuel cell components // J. Power Sources. – 2010. – V. 195, N 17. – P. 5429–5441.
 10. Беляков В.Н., Дзязько Ю.С., Вольфкович Ю.М. и др. Влияние нанопористой ионообменной составляющей на зарядселективные свойства неорганических композиционных мембран // Доповіді НАН України. – 2009. – № 11. – С. 121–127.
 11. Шпак А.П., Дзязько Ю.С., Мокроусова Е.Р. и др. Исследование многоуровневой нано- и микропористой структуры лабильной матрицы биогенного происхождения // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – Т. 8, № 3, – С. 727–740.
 12. Collagen: Structure and Mechanics / Ed. P. Fratzl. – London: Springer, 2008. – 516 p.
 13. Mokrousova O., Danilkovich A.G. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions // Scientific Proceedings of Riga Technical University. Material Science and Applied Chemistry. – 2006. – Series 1, Part 14. – P. 88–94.
 14. Вазванц Э.Г. Методы физико-химического контроля буровых глинистых суспензий. – Киев: Техника, 1965. – 89 с.
 15. Финевич В.П., Аллерт Н.А., Карпова Т.Р., Дуплякин В.К. Композиционные наноматериалы на основе кислотно-активированных монтмориллонитов // Рос. хим. журн. – 2007. – Т. 11. № 4. – С. 69–74.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

Зміна ієрархічної структури колагенової матриці при модифікуванні поверхні Ю.С. Дзязько, О.Р. Мокроусова, Ю.М. Вольфкович, Н.Ф. Нікольська, В.Є. Сосєнкін

*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського Національної академії наук України
просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна, dzyazko@ionc.kiev.ua*

*Київський національний університет технологій та дизайну
вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна*

*Інститут фізичної хімії та електрохімії ім. О. Н. Фрумкіна Російської академії наук
Ленінський проспект, 31, Москва, 119991, Росія*

Для дослідження багаторівневої структури колагенової матриці – перспективного матеріалу для створення мембран функціонального призначення – використовували методи еталонної контактної порометрії, а також скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії. Для розрахунку розміру волокон, які формують колагенову матрицю, застосовано розроблену нами раніше геометричну модель циліндрів, що не перетинаються. Проаналізовано функціональне призначення гідрофільних та гідрофобних пор, які утворено різними структурними елементами матриці. Показано, що хімічне модифікування поверхні приводить до розпушення структури на рівнях макромолекул, мікрофібрил та фібрил, а введення до матриці частинок бентоніту мікронного розміру – до її ущільнення на рівні первісних волокон.

Change of hierarchical structure of collagen matrix influenced by surface modification

Yu.S. Dzyazko, E.R. Mokrousova, Yu.M. Volfkovich, N.F. Nikolskaya, V.E. Sosenkin

*Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
32/34 Academician Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine, dzyazko@ionc.kiev.ua*

*Kiev National University of Technology and Design
2 Nemirovich-Danchenko Str., Kyiv, 01011, Ukraine*

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences
31 Leninskiy Prospect, Moscow, 119991, Russia*

The method of standard contact porometry as well as scanning and transmission electron microscopy has been used for investigation of multilevel structure of collagen matrix which can be considered as a prospective material to create membranes with functional properties. Earlier developed geometrical model of non-intersecting cylinders has been applied to calculate the size of fibers forming collagen matrix. Functions of hydrophilic and hydrophobic pores formed by different structural elements have been analyzed. Chemical modification has been shown to result in the structure loosing at the levels of macromolecules, microfibrils, and fibrils. At the same time, insertion of bentonite particles into the matrix causes structure compactisation at the level of primary fibers.