

ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ ШЕРСТЯНЫХ ВОЛОКОН ПРИ МЕХАНИЧЕСКОМ И ТЕПЛОВОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Д.С. ЛЫЧНИКОВ, Ю.В. ЗЕЛЕНЕВ, А.И. САПОЖНИКОВА

(Российская экономическая академия им. Г.В. Плеханова,
Российский заочный институт текстильной и легкой промышленности,
Московская государственная академия
ветеринарной медицины и биотехнологии им. К.И. Скрябина)

Неоднородность химического состава природных полимерных материалов свидетельствует о существовании у них сложной многоуровневой системы межмолекулярных связей различной природы [1,2].

Для изучения системы связей в биополимерах используют метод последовательного разрушения материалов. Такое разрушение позволяет как бы послойно, томографически с помощью термодформационного метода [3] снимать "энергетические срезы" с изучаемых материалов, исследуя не только их конструкцию, но и те

связи, которые ответственны за прочность этой конструкции.

Опыты проводили с использованием шерстяных волокон на экспериментальной установке для изучения термодформации в жидких средах, описанной в [4]. С целью получения наиболее тесного теплового контакта исследуемых образцов с источником тепловой энергии в качестве рабочей среды использовали глицерин как жидкость с высокой температурой кипения ($T_{\text{кип}} \cong 190^\circ\text{C}$). Скорость нагрева составляла $1,5 \pm 0,5$ град/мин.

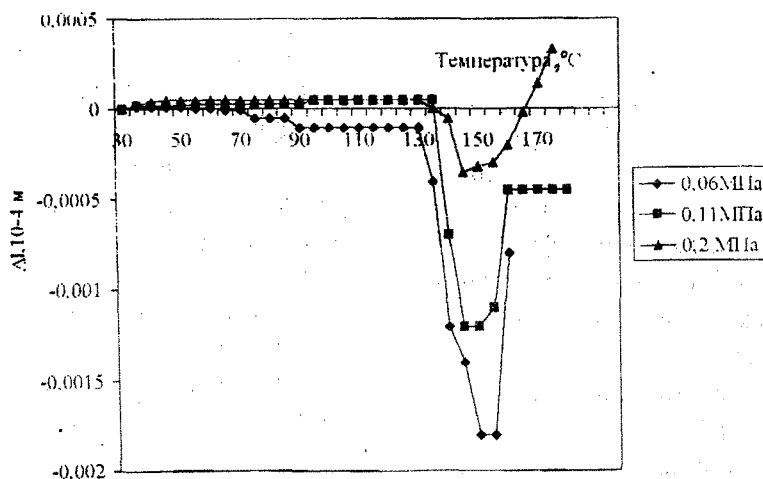


Рис. 1

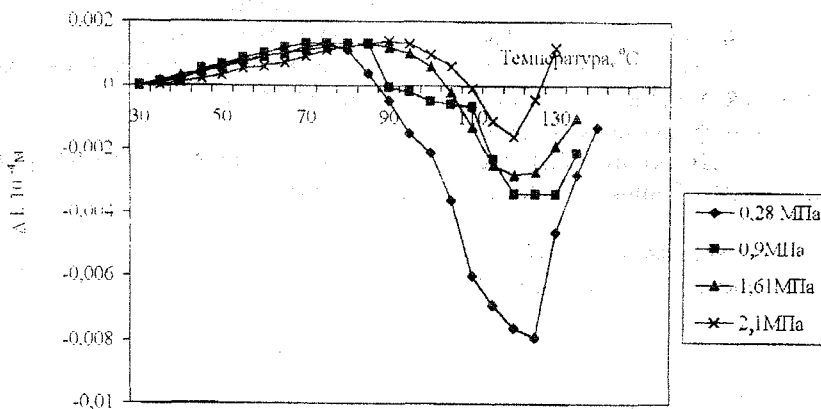


Рис. 2

На рис.1 и 2 изображены температурные зависимости деформации образцов шерстяных волокон очеса тонкорунных овец (образец 1) и коллагена (образец 2) при различных значениях внешнего механического напряжения.

Из графиков на рис.1 и 2 следует, что с увеличением температуры среды все исследуемые образцы сначала незначительно удлиняются: вероятнее всего, это происходит за счет упорядочения и продольной ориентации структурных элементов в результате напряжения межмолекулярных связей в аморфных зонах фибрилл исследуемых материалов.

Последующее медленное повышение температуры среды, в которой происходит нагревание образца, приводит к интенсификации теплового движения сегментов макромолекул белковых структур. По достижении температуры, называемой температурой ($T_{нгс}$) начала гидротермического сокращения, начинается процесс ослабления межмолекулярного взаимодействия и необратимого разрушения межмолекулярных связей, в результате чего длина образца сокращается, так как белок из фибриллярного состояния стремится перейти в глобулярное. Такое изменение фазового состояния образцов обусловлено разрушением кристаллических зон в структуре фибриллярных систем.

Процесс одновременного напряжения и разрыва межмолекулярных связей в образце, ведущий к его сокращению, продолжается до достижения температуры (T_T) те-

кучести. 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.

Несмотря на высокую степень аналогии, указывающую на единую природу происхождения фибриллярных структур, термодформационные кривые (ТДК) несут на себе отпечаток индивидуальных особенностей каждого исследуемого образца. Так, эндотермический максимум на сериях кривых ТДК, соответствующий началу гидротермического сокращения, для шерстяного волокна находится в интервале температур при 60...130°C, для коллагена – при 70...90°C. Экзотермический же минимум ТДК находится соответственно в интервалах температур 150...155°C и 123...127°C.

Различия, наблюдаемые при сравнении ТДК, относящихся к различным видам исследуемых материалов, обусловлены, видимо, именно соотношением кристаллических и аморфных областей в отдельных фибриллярных структурах, а также степенью их “скрепления” за счет разного числа поперечных межмолекулярных связей различной природы. Чем больше доля кристаллических областей и степень структурирования аморфных зон, тем более высокие значения имеют $T_{нгс}$ и T_T .

Таблица 1

Исследуемый образец, №	Основной белковый компонент	Внешнее напряжение σ , МПа	Температура начала гидротермического сокращения $T_{нгс}$, °С	Работа А тепловой деформации при $T \leq T_{нгс}$, кДж/моль	Усредненное количество условно напряженных связей n , моль ⁻¹	Температура текучести T_T , °С	Работа А тепловой деформации при $T > T_{нгс}$, кДж/моль	Усредненное количество условно разорванных связей n^* , моль ⁻¹
1	кератин	0,06	60	0,5	0,2	150	1,09	5
		0,11	130	5	0,7	150	8,3	24
		0,20	130	13	4,0	150	10	43,0
		0,28	70	62	2,2	125	540	160
2	коллаген	0,9	75	65	22	125	600	182
		1,61	85	130	45	125	650	190
		2,1	90	190	64	125	690	260

Как свидетельствуют результаты экспериментов (табл.1, где представлены энергетические параметры структурной стабильности биополимерных материа-

лов), в основном происходит разрыв водородных связей различной степени прочности.

Таблица 2

Исследуемый образец, №	Основной белковый компонент	Энергия вязкотекучего перехода ΔH , кДж/моль	Температура начала гидротермического сокращения при нулевом напряжении $T_{нгс}$, °С	Температурные пределы изменения фазового состояния, °С $\Delta T = T_T - T_{нгс}$	Молярная теплоемкость $C = \frac{\Delta H}{\Delta T}$, Дж/моль · град	Теплоемкость сегмента $C^{(v)} = \frac{C}{n}$, Дж/моль · град
1	кератин	210	45	105	2400	5R
2	коллаген	190	56,5	56,5	3363	1,5R

В табл.2 приведены результаты расчетов величин энергии, необходимой для перевода образцов в вязкотекучее состояние, а также значения теплоемкостей, зависящих от изменения состояния системы. Из табл.2 видно, что значения величин энергии ΔH каждого из типов биополимерных систем обусловлены их структурными особенностями. Так, энергия процесса перехода в вязкотекучее состояние для образца 2 меньше, чем для кератин-белкового комплекса (образец 1). Очевидно, для разрыва межмолекулярных попе-

речных связей в образце 2 требуется затратить гораздо больше энергии.

При расчете теплоемкости исследуемых материалов необходимо знание температурных пределов изменения их фазовых состояний, а именно разницу между 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.

Значения теплоемкости сегмента (звена) $C^{(v)}$ были рассчитаны при условии, что

$C^{(V)} = R$ [3-5]. Это оправдано тем, что величина энергии единичной связи совпадает с энергией броуновского движения, которая сообщается исследуемому образцу через теплоноситель. Исходя из предположения, что количество разорванных межмолекулярных связей в результате фазового перехода должно быть максимальным, а это возможно лишь при наибольших нагрузках, при расчете теплоемкостей использовали именно такие значения n^* (табл.1).

Как видно из результатов, показанных в табл.2, для образца 1 эта величина отличается от R в пять раз, то есть с момента начала гидротермического сокращения до вязкотекучего перехода энергия изменяется в пять раз быстрее, чем тепловая энергия теплоносителя, а для образца 2 – в 1,5 раза. Все вышесказанное дает возможность уточнить энергетический интервал изменений при термодетформациях различных биополимерных материалов.

ВЫВОДЫ

1. С помощью метода термодетформации исследована энергетическая структура пространственной системы связей в био-

полимерных материалах: шерстяных волокон и коллагене.

2. Показано, что температурные зависимости изменения линейных размеров при равных нагрузках для белковых систем различной природы (кератина шерстяных волокон и коллагена) имеют много общего, хотя отличаются числом поперечных связей и их энергией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вильямс В., Вильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976.
2. Лычников Д.С., Зеленец Ю.В., Макаров-Землянский Я.Я. // Пластические массы. – 1998, № 4. С.37...40.
3. Лычников Д.С. и др. // Теоретический журнал: Хранение и переработка сельхозсырья. – РАСХН, 1995, №5. С.22...24.
4. Лычников Д.С., Михайлов А.Н. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 1983, №3. С.73...77.
5. Френкель С.Я., Гинзбург Б.М. Структурная механика ориентированных полимерных систем. // В кн.: Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных систем. – Рига: Изд-во Зинатне, 1967. С.45...80.

Рекомендована кафедрой материаловедения РосЗИТЛП. Поступила 05.05.00.