

УДК 675.024.472

ЗАСТОСУВАННЯ ГЛУТАРОВОГО АЛЬДЕГІДУ ДЛЯ НАДАННЯ ШКІРИ ВИСОКИХ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В.П. Плаван

Київський національний університет технологій та дизайну

В статті показано, що застосування глутарового альдегіду під час комбінованого дублення сприяє отриманню шкіри стійкої до дії поту і старіння з високими експлуатаційними характеристиками завдяки утворенню міцних зв'язків в результаті взаємодії різних лінійних і циклічних форм глутарового альдегіду з аміногрупами колагену.

Ключові слова: глутаровий альдегід, комбіноване дублення, колаген, шкіра, стійкість до старіння, потостійкість.

Альтернативні методи мінерального дублення дозволяють виключити використання сполук хрому хоча це не означає, що вдається отримати видублений напівфабрикат, який не містить мінеральних солей, або суттєво зменшити вміст мінеральних солей в стічних водах. Враховуючи підвищені вимоги до повторного використання/утилізації відходів шкіри, постало завдання виробництва шкіри, вільної від таких мінеральних солей. І в цьому випадку спосіб органічного дублення з використанням альдегідів може виявитися найбільш придатною альтернативою. Крім того відомо, що глутаровий альдегід має ще й високі антимікробні властивості [1]. Шкіри після обробки глутаровим альдегідом набувають стійкості до прання і до дії поту і мікроорганізмів, причому фізико-хімічні властивості шкір видублених глутаровим альдегідом суттєво не змінюються з часом [2].

Постановка завдання

Мета дослідження полягала у визначенні основних фізико-хімічних закономірностей взаємодії глутарового альдегіду з колагеном під час комбінованого дублення для отримання шкіри з високими експлуатаційними характеристиками.

Об'єкт та методи досліджень

Глутаровий альдегід – це лінійний п'яти вуглецевий альдегід, який розчиняється у воді, спирті або інших органічних розчинниках в будь-яких співвідношеннях. Він швидко реагує з аміногрупами за нейтрального значення рН і являється більш активною речовиною ніж інші альдегіди в утворенні термічно- і хімічностійких поперечних зв'язків [3]. За допомогою методу ядерного магнітного резонансу (H-NMR) в комбінації з UV-спектроскопією авторами [4, 5] доведено, що у водному розчині

глутарового альдегіду можуть існувати прості мономерні частки у різних гідратних формах, а також димери, тримери чи полімери глутарового альдегіду у вигляді лінійних чи/або циклічних структур (рис.1).

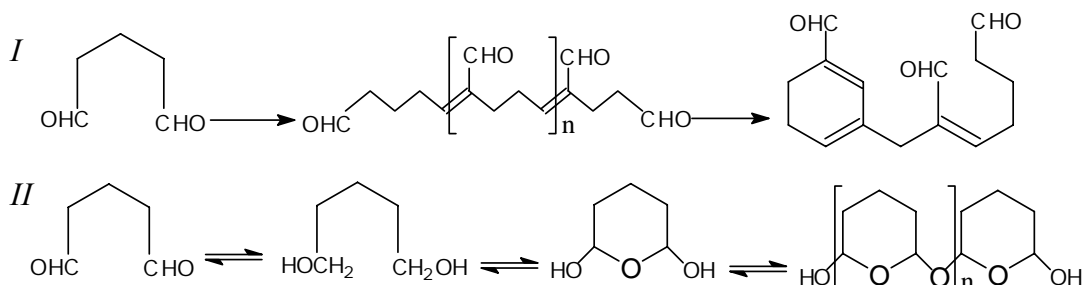


Рис. 1. **Форми існування глутарового альдегіду у розчинах**

Висока реактивна здатність глутарового альдегіду по відношенню до протеїнів в області нейтральних значень рН базується на високій реакційній здатності амінокислотних залишків протеїнів та різних формах існування глутарового альдегіду в розчинах і може реалізуватися в різноманітний спосіб. Авторами [6, 7] досліджувалась здатність різних альдегідів взаємодіяти з такими амінокислотами як лізин, тирозин, триптофан, фенілаланін, гістидин, цистеїн, пролін, серин, гліцин, аргінін тощо і було зроблено висновок про те, що амінокислоти в порядку зниження реакційної здатності їх функціональних груп можна розташувати в наступний ряд:

ε-амінокислоти (лізин) > α-амінокислоти > гуанідиніл (аргінін) > вторинні аміни >
> гідроксильні групи.

Загальна кількість амінокислотних залишків, що можуть брати участь у взаємодії з глутаровим альдегідом, складає 38 %. Причому найбільш реакційно здатними є 7,4 % амінокислотних залишків лізину, локалізованих на поверхні структурних елементів білка внаслідок значної полярності аміногруп [8]. За результатами останніх досліджень [9] взаємодія глутарового альдегіду з аміногрупами протеїнів в лужному середовищі відбувається в результаті реакції між α,β-ненасиченою формою глутарового альдегіду з утворенням основ Шиффа одночасно з приєднанням внутрішніх альдегідних груп за рахунок руйнування подвійних зв'язків за Michael-type реакцією (рис. 2, а)+б)).

В кислому середовищі мономерна циклічна форма глутарового альдегіду або її полімерна форма (рис. 1, II) здатні взаємодіяти з аміногрупами протеїнів за схемою, що зображена на рис. 3. Про таку взаємодію свідчать результати досліджень модифікованих глутаровим альдегідом колагенмістких продуктів, отриманих із відходів від переробки

шкіри [10]. Як показали результати ІЧ-спектроскопії, частина аміногруп не брала участі у взаємодії, що свідчить про їх різну реакційну здатність.

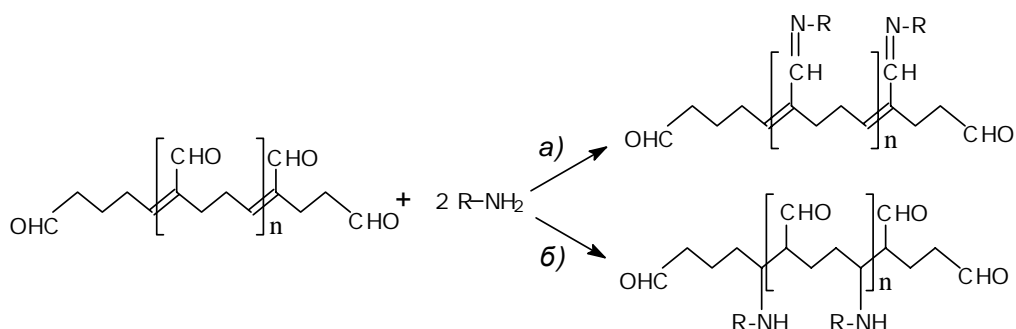


Рис. 2. Схема можливої взаємодії глутарового альдегіду з протеїнами у лужному середовищі

Особливості взаємодії глутарового альдегіду з аміногрупами колагену враховані під час розробки технологій комбінованого дублення, які передбачають застосування глутарового альдегіду в слабо кислому середовищі для підготовки голини до дублення. За цих умов частина аміногруп колагену бере участь у взаємодії з глутаровим альдегідом, що унеможливує надмірну фіксацію рослинних дубителів чи мінеральних сполук, які також взаємодіють з колагеном дерми за аміногрупами. По мірі підвищення рН в наступному процесі дублення відбувається остаточна фіксація дубильних сполук, що забезпечує підвищення гідротермічної стійкості і формування комплексу високих експлуатаційних властивостей шкіри.

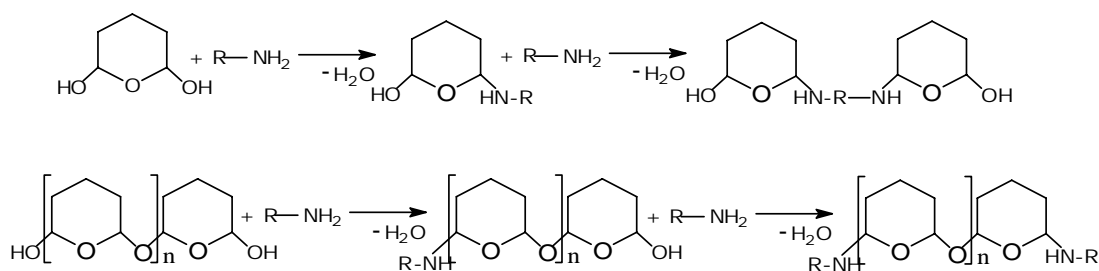


Рис. 3. Схема можливої взаємодії глутарового альдегіду з протеїнами у кислому середовищі

Дослідження деформаційних властивостей шкір, отриманих із використанням глутарового альдегіду проводили вимірюванням товщини зразків дерми при стискуванні [11]. Для кожної серії дослідів були взяті однорідні зразки розміром 150×200 мм. Підготовчі процеси були проведені однаково. Після дублення всі зразки були пронеутралізовані, прожировані й висушені в однакових умовах. Визначали вихідну

товщину кожного зразка послідовно в трьох точках. Далі кожний зразок затискувався між плоскими стискаючими поверхнями товщиноміра-пластометра, що навантажувалася до напруження стискування, рівного $1,2 \text{ кг/см}^2$. Через 1 хв після додавання вантажу визначалася товщина стиснутого зразка за індикатором приладу, потім прилад розвантажувалася й негайно ж вимірялася товщина зразка без стискування. Виміри проводилися на кожному зразку послідовно в трьох точках. Отримані результати усереднювалися. Потім визначали у відсотках від початкової товщини загальну деформацію при стискуванні, деформацію відразу після розвантаження, через 1 годину після розвантаження («залишкова» деформація). Отримані величини були використані для обчислення «миттєвої» еластичної, «остаточної» деформацій і пружної післядії.

Результати та їх обговорення

Встановлення міцних поперечних зв'язків між ланцюгами колагену при дубленні призводить до різких змін характеру деформації колагену дерми, а саме до зміни ролі релаксаційних процесів. Найбільш чітко це виявляється в змінах товщини зразків дерми при випробуванні на стискування (див. таблицю).

Таблиця

Властивості колагену дерми різних видів дублення

Показник	Не дубленого	Танідного дублення за типовою методикою	Витрата глутарового альдегіду при дубленні, %				
			альдегід-танідному		альдегід-алюмохромовому		
			2	4	2	4	
Загальна деформація при стискуванні, % початкової товщини шкіри	50,6	12,1	6,1	4,0	8,5	7,4	
% від загальної деформації	Миттєва еластична деформація	42,5	52,1	3,9	62,7	56,2	73,2
	Пружна післядія	55,7	28,1	93,3	23,9	34,7	12,7
	Залишкова деформація	1,8	19,8	2,7	13,3	9,06	14,09
Уявна щільність, кг/м^3	1,28	0,71	0,65	0,58	0,55	0,53	
Об'ємний вихід, $\text{см}^3/100 \text{ г}$ білка	92	308	265,6	288,6	241,3	251,8	
Відносне видовження при напруженні 9,8 МПа, %	60,0	19,0	18,0	25,0	44	41	
Межа міцності при розтягуванні, МПа	21,8	32,2	33,9	30,63	32,0	34,7	
Температура зварювання, °С	60	88	95	96	91	93	

Чим більше утвориться при дубленні водостійких поперечних зв'язків між поліпептидними ланцюгами, тим коротше стають ділянки ланцюгів між поперечними зв'язками, тим на меншу величину ці ділянки можуть деформуватися й тем швидше відновлюють вони свою первісну конфігурацію після зняття напруги. Це супроводжується зростанням величини «миттєвої» еластичної деформації й зниженням величини пружної післядії. Крім того, при порівнянні здатності дерми до деформації при стискуванні з відповідними показниками формування її об'єму, спостерігається чітка залежність між цими величинами. Чим менше загальна деформація дерми при стискуванні, тим вище показник формування об'єму, тобто тим менше усадка при висиханні. Із збільшенням витрати глутарового альдегіду за технологіями альдегід-танідного і альдегід-алюмо-хромового дублення спостерігається зменшення величини загальної деформації при стискуванні і зростання величини «миттєвої» еластичної деформації у порівнянні з аналогічними результатами для шкір одержаних за традиційною технологією, що свідчить про збільшення кількості міцних поперечних зв'язків в ході комбінованого дублення утворених за участю глутарового альдегіду.

Молекули дубильних речовин взаємодіють лише з активними групами тих ділянок поліпептидних ланцюгів, які утворюють аморфні області неупорядкованої структури колагену або на межі розділення впорядкованих ділянок. Підвищену м'якість шкір, вичинених з використанням глутарового альдегіду, імовірно можна пояснити тим, що внаслідок невеликого розміру молекули глутарового альдегіду проникають у зони, що межують з аморфними гідрофільними і кристалічними гідрофобними ділянками структури колагену дерми й утворюють міцні поперечні зв'язки [12].

На рис. 4 показано вплив витрати глутарового альдегіду при альдегід-танідному дубленні на зміну міцності шкір після обробки штучним потом і старіння. Так, при витраті глутарового альдегіду 2% межа міцності

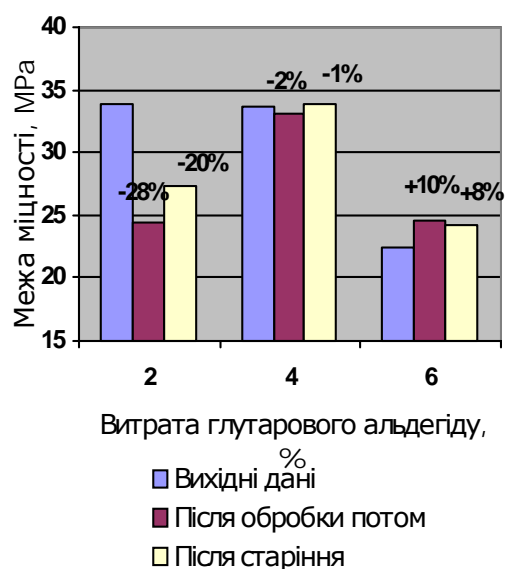


Рис. 4. Залежність міцності шкіри після обробки потом та старіння від витрати глутарового альдегіду

зменшується на 28%, при витраті 4% – майже на 2%, а при витраті 6% межа міцності вже збільшується майже на 10%. Таке ж саме явище спостерігалось і для зразків альдегід-алюмо-хромового дублення.

Висновки

Отже, застосування глутарового альдегіду під час комбінованого дублення сприяє отриманню шкіри стійкої до дії поту і старіння з високими експлуатаційними характеристиками завдяки утворенню нових міцних зв'язків в результаті взаємодії різних лінійних і циклічних форм глутарового альдегіду з аміногрупами колагену в його міжфазному просторі. Застосування глутарового альдегіду в слабо кислому середовищі для підготовки голини до дублення унеможливорює надмірну фіксацію рослинних дубителів чи мінеральних сполук, які також взаємодіють з колагеном дерми за аміногрупами. Підвищення рН в наступному процесі дублення забезпечує остаточну фіксацію дубильних сполук, що обумовлює підвищення гідротермічної стійкості і формування комплексу високих експлуатаційних характеристик шкіри.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gorman S.P. Antimicrobial activity, uses and mechanism of action of glutaraldehyde / S. P. Gorman, E.M. Scott, A.D. Russell // Journal of the Applied Bacteriology. – 1980. – Vol. 48. – P. 161-190.
2. Plavan V. Forming the resistance of leather to ageing and sweet using combined tanning / V. Plavan, A. Danilkovich, V. Barsukov // Proceedings of IV International Scientific Conference «Light Industry – Management and Organization of Production», Materials Science, Technology and Designing, (Radom, 2007) / Kazimierz Pulaski Technical University of Radom. – Radom: Politechnika Radomska, 2007. – P. 118-124.
3. Bowes J. H. The interaction of aldehydes with collagen / J. H. Bowes, C. W. Cater // Biochim. Biophys. Acta. – 1968. – Vol. 168. – P. 341-352.
4. Hardy P. M. The nature of glutaraldehyde in aqueous solution / P. M. Hardy, A. C. Nicholls, H. N. Rydon // Journal of the Chem. Society Chem. Commun. – 1969. – Vol. 10. – P. 565-566.
5. Korn A. H. Glutaraldehyde: nature of the reagent / A. H. Korn, S. H. Fearheller, E. M. Filachione // Journal Molecule Biology. – 1972. – Vol. 65. – P. 525-529.

6. Hopwood D. The reaction between glutaraldehyde and various proteins. An investigation of their kinetics / D. Hopwood, C. R. Callen, M. McCabe // *Histochem.* – 1970. – J. 2. – P. 137-150.
7. Alexa G. Reaction of dialdehyde with functional groups in collagen / G. Alexa, D. Chisalita, G. Chirita // *Rev. Tech. Ind. Cuir.* – 1971. – Vol. 63. – P. 5-14.
8. Chemical cross-linking by glutaraldehyde between amino groups: its mechanism and effects / J. Kawahara, K. Ishikawa, T. Uchimar, H. Takaya // *Polymer Modification* / G. Swift, C.E. Carraher Jr., C.N. Bowman. – New York: Plenum Press, 1997. – P. 119-131.
9. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking / I. Migneault, C. Dartiguenave, M.J. Bertrand, K. Waldron // *BioTechniques.* – 2004. – Vol. 37, №5. – p. 790-802.
10. Cao J. Glutaraldehyde modification of collagen hydrolysate obtained from chrome shavings / J. Cao, Y. Lu, G. Chang, K. Tang // *Journal of the American Leather Chemists Association.* – 2005. – Vol. 100. – № 7. – p. 265-272.
11. Кутянин Г.И. Исследование физико-механических свойств кожи / Г. И. Кутянин. - – М.: Гос. изд-во мин. текстильной пром-сти, 1956. – 195 с.
12. Кутянин Г. И. Основы разработки способов повышения мягкости кож / Г. И. Кутянин, Л. Г. Кутянина // *Кож. -обувн. пром-сть.* – 1998. – №1. – С. 33-34.

В.П. Плаван

Применение глутарового альдегида для придания коже высоких эксплуатационных характеристик

В статье показано, что применение глутарового альдегида при комбинированном дублении способствует получению кожи, устойчивой к действию пота и к старению, с высокими эксплуатационными характеристиками благодаря образованию прочных связей в результате взаимодействия различных линейных и циклических форм глутарового альдегида с аминогруппами коллагена.

Ключевые слова: *глутаровый альдегид, комбинированное дубление, коллаген, кожа, устойчивость к старению, потостойкость.*

V. P. Plavan

The usage of glutaraldehyde for imparting the high operation characteristics to leather.

It is shown in the article that usage of glutaraldehyde during combined tanning promote to manufacturing the leather with sweat and aging resistance and high operation characteristics due to forming the strong bonds as a result of interaction between different linear and cyclic forms of glutaraldehyde and collagen amino- groups.

Key words: *glutaraldehyde, combined tanning, collagen, leather, aging resistance, sweat resistance.*