

УДК 675.024; 675.047; 547.99

ЗАСТОСУВАННЯ ХІТОЗАНУ У ВИРОБНИЦТВІ ШКІР. УДОСКОНАЛЕННЯ ПРОЦЕСУ ХРОМОВОГО ДУБЛЕННЯ

В.П. ПЛАВАН, О.В. КОВТУНЕНКО, АС. КАТАШИНСЬКИЙ

Київський національний університет технологій та дизайну

У результаті досліджень зроблено висновок про те, що хітозан має високі структуруючі властивості. Це дозволяє використовувати його для удосконалення процесу хромового дублення за рахунок зменшення витрати солей хрому при одночасному підвищенні температури зварювання шкіри. Визначили, що витрата хітозану впливає на гідротермічну стійкість голени. Шкіра, для обробки якої використовували 4% хітозану і в 1,5 рази менше сполук хрому, ніж передбачає традиційна технологія, мала температуру зварювання на 6 °С вищу. При цьому ступінь відпрацювання дубильного розчину також на 12 % вищий

Хітозан – це похідна сполука від природного полісахариду хітину, широке застосування якого пов'язане з його величезними сорбційними властивостями. Сировиною для одержання хітину є комахи, гриби, ракоподібні [1]. Хітозан широко застосовується в медичній практиці для створення перев'язувальних матеріалів, які використовуються при лікуванні опікових хворих. У цьому разі має значення висока спорідненість хітозану до колагену. Подібні плівкові матеріали мають високий противірусний та антимікробний ефекти [2, 3]. Велике значення має той факт, що хітозан і його похідні мають високу здатність до біодеградації й не виявляють ніякої екологічної небезпеки [4].

Висока спорідненість хітозану до основного білка шкіри колагену робить перспективним використання хітозану для дублення шкір. Крім того, антимікробні властивості хітозану можуть бути корисні у виробництві протезних шкір або шкір тривалого зберігання, наприклад для виготовлення книжкових оправ.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом дослідження є процес хромового дублення овчини після кислотно-сольової обробки за участю хітозану для отримання протезних шкір.

Хімічні властивості хітозану як предмета досліджень пов'язані з його хімічною структурою (рис.1). Велика кількість вільних аміногруп у молекулі хітозану визначає його властивість зв'язувати іони водню і набувати надмірного позитивного заряду, тому хітозан є прекрасним катіонітом [5]. Це пояснює здатність хітозану зв'язувати і міцно утримувати іони металів (зокрема радіоактивні ізотопи і токсичні елементи) за рахунок різноманітних хімічних і електростатичних взаємодій. Крім того, вільні аміногрупи визначають хелатоутворювальні і комплексоутворювальні властивості хітозану.

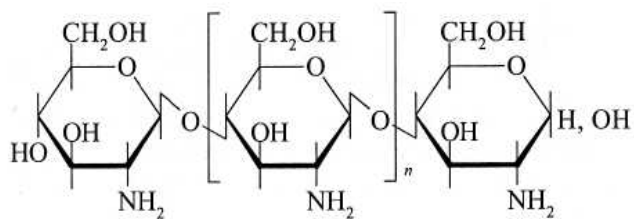


Рис. 1. Структура хітозану [5]

Велика кількість водневих зв'язків між молекулами хітозану призводить до його поганої розчинності у воді, оскільки зв'язки між молекулами хітозану міцніші, ніж між молекулами хітозану і молекулами води.

Разом з тим хітозан набухає і розчиняється в органічних кислотах – оцтовій, лимонній, щавелевій, янтарній, причому при набуханні він здатний міцно утримувати в своїй структурі розчинник, а також розчинені і завислі в ньому речовини [6].

Віскозиметричним методом визначалася молекулярна маса хітозану та його концентрація, що забезпечує оптимальний ступінь розчинення. Розрахунок молекулярної маси за віскозиметричними даними проводився за емпіричним рівнянням Марка-Хаувінка-Куна $[\eta] = K_m M^a$ [7]. Усереднена молекулярна маса хітозану, який використовувався для досліджень, становила близько 50 000.

Для дослідження можливості застосування хітозану в процесі хромового дублення використали його 2%-ний розчин у мурашиній кислоті. Процес хромового дублення із використанням розчинів хітозану проводили для голини, отриманої із шкур овець сухосоленого способу консервування. Технологічні процеси до пікелювання проводили за типовою технологією обробки шкур овець для виробництва підкладкових шкір [8]. Подальші процеси і операції проводили таким чином (витрата матеріалів, % від маси голини):

1. *Пікелювання*. Вода 100 %, температура – 20–22 °С. Хлорид натрію – 5 %, мурашина кислота – 0,8 %. Хітозан – 0,5–4% у вигляді мурашинокислого розчину. Тривалість пікелювання – 4 год.

2. *Дублення*. Проводиться на відпрацьованому пікельному розчині, температура – 20–22 °С. Хромовий дубитель – 0,5–1% в перерахунку на Cr₂O₃. Обертання 4 год. Після повної дифузії хромового дубителя в дерму здійснюється підвищення основності форміатом і бікарбонатом натрію (1–1,5 %) до рН 3,8 – 4,0. Загальна тривалість дублення 6–8 год.

3. *Промивання*. Вода 200 %, температура 22–25 °С, тривалість 30 – 40 хв.

4. *Нейтралізація*. (витрата матеріалів % від маси видубленого напівфабрикату). Вода 200 %, температура 25 °С, тривалість 1,5–2,0 год. Форміат натрію – 1 % (1:10 з водою). Обертання 15 хв. Бікарбонат натрію – 1,5 % (1:10 з водою), в три прийоми через кожних 10–15 хв. Нейтралізацію контролюють індикатором метиловим червоним, зріз повинен бути жовтого кольору.

5. *Промивання*. 30 – 40 хв. Вода 400%, температура 35 – 60 °С (перше промивання – 35 °С, друге промивання – 60 °С).

6. *Жирування*. Вода 200%, температура 60 – 65°C. Витрата жиру – 6%, обертання 1 – 1,5 год.

7. *Промивання*. вода 200%, температура 35°C, тривалість 30 хв.

Витрати матеріалів для процесу дублення наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Витрати матеріалів для процесу дублення

| Сполуки хрому, % Cr ₂ O ₃ від маси голини | Хітозан мурашинокислий, % від маси голини | | | | | | | |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | Варіант | | | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 0,5 | 0,5 | - | 1,0 | - | 2,0 | - | 4,0 | - |
| 1,0 | - | 0,5 | - | 1,0 | - | 2,0 | - | 4,0 |

В процесі пікелювання-дублення вимірювали температуру зварювання напівфабрикату на кожній стадії обробки, рН робочого розчину, вміст сполук хрому у початковому та відпрацьованому розчинах. Температуру зварювання напівфабрикату визначали згідно з працею [9]. Визначали фізико-механічні показники (межа міцності шкіри при розтягуванні, відносне видовження при навантаженні 9,8 МПА, відносне видовження при розриванні), коефіцієнт варіації яких не більший 10%, згідно з працею [9].

Всі хімічні аналізи (визначення в шкірі вмісту вологи, золи, сполук хрому, речовин, які екстрагуються органічними розчинниками) виконували в двох паралельних пробах із застосуванням загальноприйнятих методів, відносна точність яких від 1–3%.

Процес термоокислювальної деструкції дубленої шкіри досліджували методом термогравіметрії (ТГА). Динамічний ТГА аналіз виконували з використанням деріватографа Пауліка-Ердеї в інтервалі температур від 20 до 760°C в атмосфері повітря при одночасному видаленні газоподібних продуктів деструкції при швидкості підвищення температури 10 град/хв. Вага зразків дорівнювала 100 мг.

Постановка завдання

Мета дослідження – удосконалення процесу хромового дублення та надання шкірі корисних споживчих властивостей шляхом зменшення витрат сполук хрому у поєднанні з обробкою хітозаном.

Результати та їх обговорення

Наведені на рис. 2 та у табл. 2 дані свідчать про те, що збільшення витрат хітозану мурашинокислого сприяє підвищенню температури зварювання шкіри за умов однакової витрати сполук хрому. Вочевидь це пов'язано зі збільшенням вмісту сполук хрому в шкірі. Напевне, це пояснюється тим, що дубильні частки сполук хрому взаємодіють із функціональними групами, як колагену так і хітозану, що забезпечує підвищення ефективності процесу хромового дублення. Причому загальна кількість сполук хрому для процесу дублення в цьому випадку не впливає на температуру зварювання, оскільки кінцева

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості шкіри, обробленої хітозаном

| Показник | Варіант обробки | | | | | | | | |
|--------------------------------------------------------|-----------------|------|------|------|------|------|------|------|---------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | Конт- роль |
| Температура зварювання, °С | 88 | 87 | 89 | 88 | 92 | 92 | 93 | 93 | 87 |
| Ступінь відпрацювання дубильного розчину, % | 74,5 | 65,3 | 74,8 | 65,8 | 75,2 | 66,1 | 75,3 | 66,2 | 63,3 |
| Межа міцності при розтягуванні, МПа | 25,9 | 28,9 | 15,5 | 15,0 | 19,6 | 11,7 | 10,9 | 10,8 | 17,4 |
| Видовження при розриванні, % | 97 | 102 | 86 | 131 | 109 | 97 | 112 | 136 | 84 |
| Вміст у шкірі, %: | | | | | | | | | |
| – мінеральних речовин; | 5,3 | 5,3 | 5,1 | 5,6 | 5,9 | 5,5 | 6,5 | 5,8 | 6,1 |
| – сполук хрому; | 1,5 | 1,7 | 1,2 | 1,4 | 1,5 | 1,8 | 1,9 | 1,7 | 1,6 |
| – речовин, які екстрагуються органічними розчинниками; | 12,9 | 11,8 | 13,2 | 11,7 | 13,1 | 11,6 | 12,8 | 11,5 | |
| – рН хлоркалієвої витяжки | 6,1 | 6,0 | 6,2 | 6,1 | 6,1 | 6,0 | 6,0 | 6,1 | 5,5 |

температура зварювання напівфабрикату становить 93°C як при витраті сполук хрому 0,5, так і при витраті 1,0 %.

Застосування хітозану для обробки сприяє зниженню вмісту сполук хрому у відпрацьованих розчинах. Загалом, для варіантів обробки, які передбачали витрату хромового дубителя 0,5 % від маси голини в розрахунку на Cr₂O₃, ступінь відпрацювання дубильних розчинів становить 74–75 %, що на 10–12 вище, ніж для контрольного варіанта.

Для варіантів обробки, які передбачали витрату хромового дубителя 1,0% від маси голини в розрахунку на оксид хрому, ступінь відпрацювання дубильних розчинів становить приблизно 65–66 %.

Про участь хітозану у структуруванні дерми можна також зробити висновки з аналізу результатів фізико-механічних випробувань шкіри (табл. 2). Як видно з наведених даних, збільшення витрати хітозану мурашинокислого для обробки призводить до зменшення межі міцності шкіри при розтягуванні. Це може бути пов'язано з тим, що внаслідок додаткового структурування дерми погіршується здатність волокон дерми до орієнтації у напрямку розтягування, що дещо знизить межу міцності при розтягуванні. Крім того, спричинювати зниження міцності буде і зменшення склеювання між елементами структури колагену дерми внаслідок обробки хітозаном.

Застосування хітозану для обробки шкіри спричиняє збільшення вмісту в шкірі речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, порівняно із шкірами контрольного варіанта (рис. 3). Ці властивості хітозану зв'язувати жирові або жироподібні речовини обумовлюють його використання як харчову добавку для регуляції обміну речовин людини і боротьби із зайвою вагою. У кислому середовищі молекули хітозану набувають позитивного заряду завдяки іонізації аміногруп. Тому хітозан здатний взаємодіяти із негативно зарядженими частками як хромового дубителя, так і жирувальних речовин. Шкіри, для обробки яких використали 1% сполук хрому, мають вищий вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, порівняно зі шкірами, для дублення яких застосували 0,5% сполук хрому. Високий вміст жирувальних речовин в шкірі не погіршив їх органолептичних властивостей. Шкіри не зажирені, наповнені, досить еластичні, зі щільною і гладкою лицевою поверхнею без пухлинуватості і відмину.

Оптимальною слід вважати витрату хітозану мурашинокислого 2% від маси голини при витраті сполук хрому 0,5 % від маси голини в перерахунку на оксид хрому. При цьому забезпечуються необхідні пружно-пластичні властивості шкіри, а температура зварювання становить 92–93 °С, що на 5–6 °С вище, ніж для контрольного варіанта.

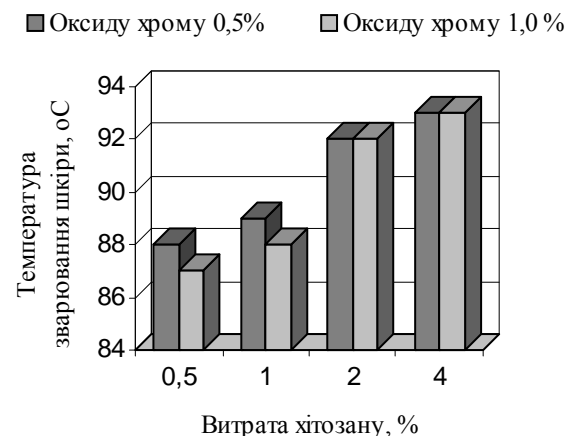


Рис. 3. Вплив витрати хітозану на гідротермічну стійкість шкіри

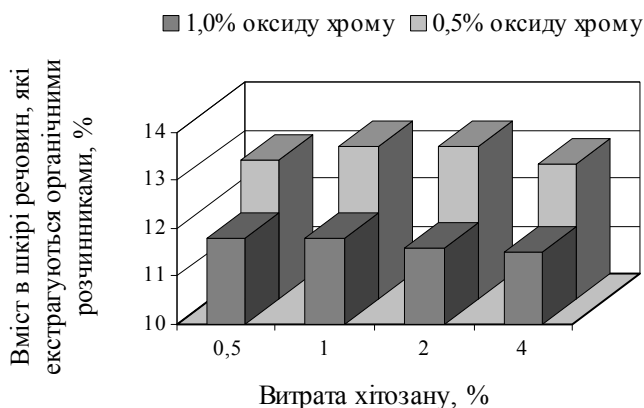


Рис. 3. Залежність вмісту в шкірі речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, від витрат

Для термогравіметричних досліджень видубленого колагену дерми використали зразки шкір після обробки хітозаном (СНТ) при його витраті від 1 до 4% і сполуками хрому при їх витраті 0,5 % в перерахунку на оксид хрому. Із термограм визначали температуру, при якій відбувається втрата маси зразка від 1 до 80% при нагріванні до 600°C (Табл. 3). В якості термічних характеристик досліджуваних зразків використали температуру початку (T_{start}), кінця (T_{fin}) та максимальної швидкості процесу деструкції (DTG_{maxima}). Також визначали втрату маси зразка при температурі максимальної швидкості процесу деструкції ($\Delta m_{T_{max}}$).

Таблиця 3. Основні параметри термоокислювальної деструкції зразків шкіри

| Зразок | Масова витрата (%) при температурі T (°C): | | | | | T_{start} , °C | T_{fin} , °C | DTG_{maxima} , °C | $\Delta m_{T_{max}}$, % |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------|----|-----|-----|-----|------------------|----------------|---------------------|--------------------------|
| | 1 | 5 | 10 | 50 | 80 | | | | |
| 0,5 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 53 | 64 | 103 | 339 | 557 | 51 | 793 | 314 | 41,4 |
| 1,0 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 71 | 88 | 112 | 349 | 562 | 54 | 740 | 317 | 39,6 |
| 2,0 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 72 | 92 | 115 | 340 | 561 | 56 | 770 | 321 | 42,3 |
| 4,0 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 62 | 90 | 118 | 341 | 540 | 59 | 742 | 327 | 40,0 |
| Шкіра хромового методу дублення | 55 | 72 | 100 | 340 | 561 | 35 | 730 | 315 | 40,8 |
| Голина | 57 | 80 | 100 | 333 | 550 | 30 | 755 | 321 | 45,2 |

Температурні інтервали стадій деструкції оцінювали з диференційних кривих втрати маси (DTG), враховуючи той факт, що площа піка кривої пропорційна втраті маси на відповідній стадії (рис. 4). У табл. 4 представлені температурні інтервали кожної стадії деструкції та відповідна енергія активації, яка тісно пов'язана з енергією розриву зв'язків під час термічної деструкції зразків.

Таблиця 4. Характеристика процесу термоокислювальної деструкції шкіри

| Зразок | Перша стадія | | | Друга стадія | | | Третя стадія | | |
|----------------------------------------------|------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|---------------|
| | T_{start} , °C | T_{fin} , °C | E , kJ/mole | T_{start} , °C | T_{fin} , °C | E , kJ/mole | T_{start} , °C | T_{fin} , °C | E , kJ/mole |
| 0,5 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 51 | 150 | 77,4 | 150 | 240 | 18,2 | 240 | 370 | 61,6 |
| 1,0 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 54 | 150 | 99,5 | 150 | 240 | 16,8 | 240 | 370 | 62,9 |
| 2,0 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 56 | 150 | 124,3 | 150 | 240 | 14,9 | 240 | 370 | 68,2 |
| 4,0 СНТ + 0,5 Cr ₂ O ₃ | 59 | 150 | 128,5 | 150 | 240 | 14,6 | 240 | 370 | 70,6 |
| Шкіра хромового методу дублення | 35 | 150 | 91,2 | 150 | 230 | 9,8 | 230 | 410 | 63,7 |
| Голина | 30 | 140 | 101,3 | 140 | 210 | 8,7 | 210 | 420 | 60,2 |

Відповідно до отриманих результатів можна зробити висновок про те, що термоокислювальна деструкція видубленого колагену є багатостадійним процесом, який складається щонайменше з трьох чітко розділених стадій. На першій ендотермічній стадії в інтервалі температур 60–150°C спостерігається втрата маси зразка 13–14 %, енергія активації при цьому становить від 77,4 до 124,3 кДж/моль. Ця стадія відповідає процесу видалення вологи із колагену [10]. Спостерігається чітка залежність між основними параметрами термоокислювальної деструкції на цій стадії та способом обробки шкіри. Зі збільшенням витрати хітозану для обробки голини температура початку деструкції й енергія активації підвищуються. Очевидно, це пов'язано зі збільшенням кількості вологи гідратації в структурі дерми в результаті утворення водневих зв'язків за участю атомів кисню та азоту хітозану.

Наступні дві стадії є екзотермічними: полягають у піролітичній декомпозиції і термоокислювальній деструкції колагену дерми. На другій стадії в інтервалі температур 150–240 °C спостерігається втрата маси зразка 5–6 %, енергія активації при цьому становить від 8,7 до 18,2 кДж/моль. Низька енергія активації на цій стадії може бути підтвердженням інтенсивної термічної усадки безводного колагену дерми, що не супроводжується великою втратою маси зразка. Спостерігається залежність між термічними характеристиками зразків і складом дубителів. Енергія активації на цій стадії деструкції для зразка шкіри, обробленого хітозаном, вища, ніж для зразка хромового дублення або невичиненого. Зниження енергії активації, що спостерігається зі збільшенням кількості хітозану, можливо пов'язане з перерозподілом кристалічних й аморфних областей у структурі колагену дерми.

Третя стадія відповідає відокремленню кінцевих груп і характеризується інтенсивною деструкцією в інтервалі температур 240–370 °C. Розрахована енергія активації для цієї стадії становить 60–70 кДж/моль. Також спостерігається залежність між термічними характеристиками зразків і складом дубителів. Зразок шкіри, видублений за участю надлишкової кількості хітозану, має максимальну температуру зварювання 92°C та енергію активації $E = 70,6$ кДж/моль, яка тісно пов'язана з енергією розриву зв'язків під час термічної деструкції зразка. Тобто можна зроби висновок про те, що хітозан має високі структуруючі властивості, що дає можливість використовувати його в процесі дублення.

Висновки

В роботі доведена можливість і доцільність застосування хітозану для удосконалення процесу хромового дублення. Визначили, що витрата хітозану впливає на гідротермічну стійкість голини.

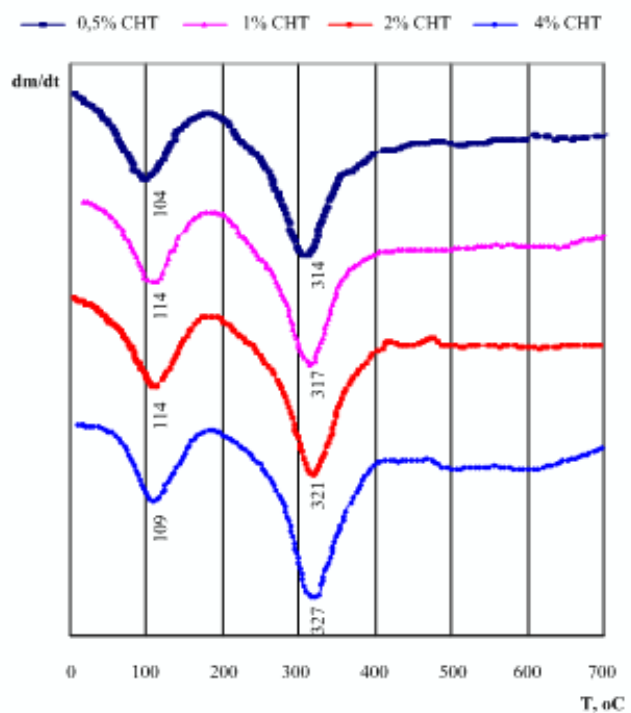


Рис.4. DTG криві для зразків шкіри, обробленої хітозаном

Шкіра, для обробки якої використовували 4% хітозану і в 1,5 раза менше сполук хрому, ніж передбачає традиційна технологія, мала температуру зварювання на 6-8°C вища. При цьому ступінь відпрацювання дубильного розчину також був на 5–10% вище.

В результаті проведених досліджень можна зробити висновок про те, що хітозан має високі структуруючі властивості. Це дозволяє використовувати його для удосконалення процесу хромового дублення за рахунок зменшення витрати солей хрому при одночасному підвищенні температури зварювання шкіри.

ЛІТЕРАТУРА

1. Muzzarelli R.A.A. Alginic acid, chitin and chitosan. – New-York: Pergamon Press Inc. –1973, p. 120–124, p. 144–174.
2. Харкевич Э.С., Москаленко Т.М., Сахарова Т.Г., Федченко В.А., Жданова Н.Н. Грибостойкость хитина и хитозана: критерии ее оценки // Микология и фитопатология. – 2002. – т.36. – №1. – с. 48–54.
3. Чирков С.Н. Противовирусная активность хитозана //Прикладная биохимия и микробиология. – 2002. – т. 38. – № 1. – с. 5–13.
4. Вихорева Г.А. и др. Получение и исследование биodeградируемости хитозановых пленок // Химические волокна. – 2002. – № 6. – с. 18–23.
5. Гальбрайт Л.С. // Хитин и хитозан: строение, свойства, применение // Соросовский образовательный журнал.– 2001. – Т. 7. – № 1.
6. Rinaudo M., Domard A. Solution properties of chitosan // Chitin and chitosan. Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. Proceedings from the 4th International Conference on Chitin and Chitosan held in Trondheim, Norway, August 22–24 –1988, p. 71–86.
7. Татаринев П.В., Молчанова А.Е., Смирнова Л.А., Бобриков И.В. Олигохитозаны – высокоэффективные коагулянты полифункционального действия //Вестник Нижегородского университета, – 2007, – №6. – с. 96–98.
8. Балберова Н.А., Михайлов А.Н., Шуленкова Е.И., Кутьин ВА Справочник кожевника (технология). Под ред. Балберовой Н.А.– М.: Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.
9. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра: Навч. посібник. – К.: Фенікс, 2006. – 338 с.
10. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. – М.: Легкая индустрия, 1971. – 528 с.

Надійшла 27.05.2009