

## ЛІТЕРАТУРА

1. Reddy G., Saravanan P., Premkumar D., Sugumar R. Microemulsion copolymers for retanning applications on leathers // JALCA. – 2008. – №4. – Vol. 103. – P.144–150.
2. Liqiang Jin, Yanchun Li, Qinghua Xu Synthesis and applocation of fluorinated acrylate copolymer as a retanning agent // JSLTC. – 2006. – №4. – Vol. 90. – P.159–163.
3. Антипов О., Андреева О., Лук'янець Л. Розробка технології виробництва еластичної шкіри для верху взуття з використанням сучасних хімічних матеріалів // Тези доповідей XII Міжнародної науково-практичної конференції «XXI століття: Наука. Технологія. Освіта». Мукачево. – 2007. – С.34–36.
4. Чурсин В.И. Новые отечественные наполняющие материалы в кожевенной промышленности // Кожевенно-обувная промышленность. – 1998. – № 3. – С. 30–32.
5. Позитивне рішення про видачу патенту на корисну модель від 22.01.2009. Спосіб обробки шкіряного напівфабрикату / О.Р. Мокроусова, М.М. Олійник, А.Г. Данилкович (Україна). – № u 2008 04437; Заявл.08.04.2008.
6. Мокроусова О.Р. Органо-мінеральний склад на основі бентоніту та лігносульфонатів для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату // Вісник КНУТД. – 2008. – № 6. – с. 67 – 73.
7. ТМ–7.5 – 4 «Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкір великої рогатої худоби та кінських». –К.: ЗАТ «Чинбар».– 2003. – 11с.
8. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс. – 2006. – 340 с.

Надійшла 12.12.2008

УДК 675.01:675.024

## **УТВОРЕННЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК У СТРУКТУРІ КОЛАГЕНУ СУБЛІМОВАНОЇ ДЕРМИ ПІД ЧАС ЇЇ ДУБЛЕННЯ ОСНОВНИМИ СОЛЯМИ ТРИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ ЗА НАЯВНОСТІ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ**

О.Д.ОРЛОВА, А.А.ГОРБАЧОВ, О.А.ОХМАТ

Київський національний університет технологій та дизайну

*Статтю присвячено вивченню особливостей хромового методу дублення за наявності маскувальних реагентів. У роботі теоретично обґрунтовано вплив наявності різних активних груп у структурі маскувальних речовин на властивості хромового напівфабрикату. На підставі узагальнення отриманих даних, виявлена оптимальна технологія хромового дублення за наявності карбонівих кислот*

Уявлення про процес дублення дерми як процес створення поліядерних комплексів хрому доведена багатьма вченими [1]. Сутність механізму цього процесу (появу ол-містків між атомами хрому) широко використовують в практиці виробництва шкір з різними властивостями. Проте відсутність інформації про можливе утворення різноманітних (як в основному, так і бічному ланцюзі комплексу) проміжних гідрофільних чи гідрофобних сполук на волокні дерми не дає можливості планувати властивості готової шкіри. В літературі практично відсутня інформація з цього питання.

### Об'єкти та методи дослідження

Необхідність мати таку інформацію впливає з незрозумілої реакції утворення комплексів хрому з полікарбовоними кислотами різної будови, в яку входять, наприклад, групи –ОН, –NH, ароматичні сполуки, прості та складні ефіри. Вплив на властивості шкір взаємодії наведених груп між собою та групами, які притаманні колагену, вивчено недостатньо повно.

### Постановка завдання

Мета роботи полягає у дослідженні впливу карбовоних кислот як маскувальних реагентів на особливості процесу хромового дублення та властивості хромового напівфабрикату і готової шкіри.

У роботі як носії перелічених вище груп використовують мурашину, шавлеву, винну кислоти, суміш адипінової, глутарової та янтарної кислот (НДК), складних ефірів ріпакової олії, метил-динафталінсульфокислоту (синтан НК) та трилон Б. Ці та інші реагенти (оксі –похідні колагену, полівініловий спирт, пероксид водню) використовують згідно з технологією, розробленою та запатентованою авторами статті [2]. При дубленні голини використовують солі хрому з основністю 33% та витратою 2,15% в перерахунку на оксид хрому; витрати маскувальних речовин становлять 28,5 г. екв./10<sup>5</sup> г сухого колагену, а у випадку комбінації їх з синтаном НК – в співвідношенні 1:1.

### Результати та їх обговорення

Вплив будови й функціонального складу маскувальних речовин на стан хромового дубителя оцінюють за зміною показника  $n$ , що характеризує вміст кількості атомів хрому в розрахунку на один термостійкий зв'язок, який виник під час дублення. Показник  $n$  розраховують за формулою [3]:

$$n = \frac{1950 \cdot G}{76(T - T_0)} \quad (1)$$

де  $G$  – вміст оксиду хрому, % від маси колагену;  $(T - T_0)$  – підвищення температури зварювання шкіри відносно голини, °С; 76 – г. екв. хрому; 1950 – коефіцієнт, що дозволяє розрахувати показник  $n$  в 10<sup>5</sup> г білка. Відомо, що в шкірі кількість атомів хрому в одному збудованому зв'язку  $n$  перебуває в межах 2-6. Від його значення залежить широкий спектр властивостей готової шкіри, тоді як значення  $n$  залежить від основності карбової кислоти, її природи та кількості (рис.1).

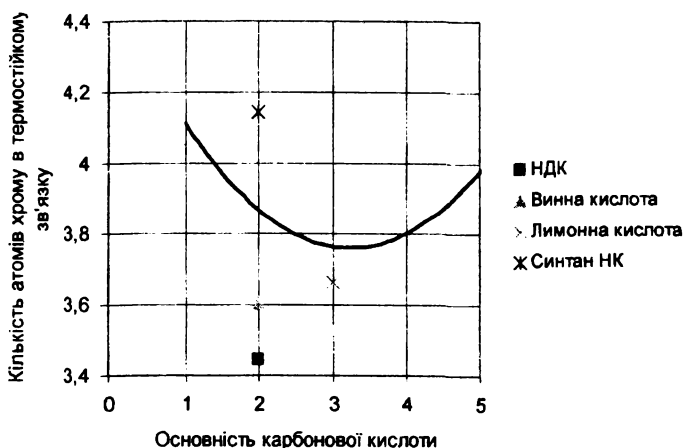


Рис.1. Вплив природи органічних кислот на кількість атомів хрому в термостійкому зв'язку

Класичним уявленням відповідають залежності  $n$  від кількості карбоксильних груп в молекулі органічної кислоти (мурашиної, шавелевої, суміші дикарбонових кислот з довжиною вуглецевого ланцюга  $C_4-C_6$ , НДК).

Наявність у молекулі інших груп призводить до відхилення цього показника від класичної залежності.

Якщо прийняти постулат про неможливість одночасного входження в комплексну сферу атому хрому карбоксильної та спиртової груп, то стане зрозуміло, що молекули з різними групами взаємодіють з різними атомами хрому, що веде до зменшення показника  $n$ .

Наявність кількох ароматичних кілець в молекулі синтану НК приводить до позитивної зміни показника  $n$ .

Тобто йдеться мова про електрофільне і нуклеофільне заміщення лігандів води в координаційній сфері хрому.

В хімії органічних сполук такі групи поділяють на замісники першого й другого роду, які здатні утворювати насичені чи ненасичені електронами ароматичні структури, що й обумовлює взаємодію їх між собою шляхом сорбції [4].

Наведені на рис. 2 дані дають можливість з'ясувати пріоритети процесів та їх послідовність при утворенні термостійких зв'язків під час формування об'єму колагену дерми в процесі дублення.

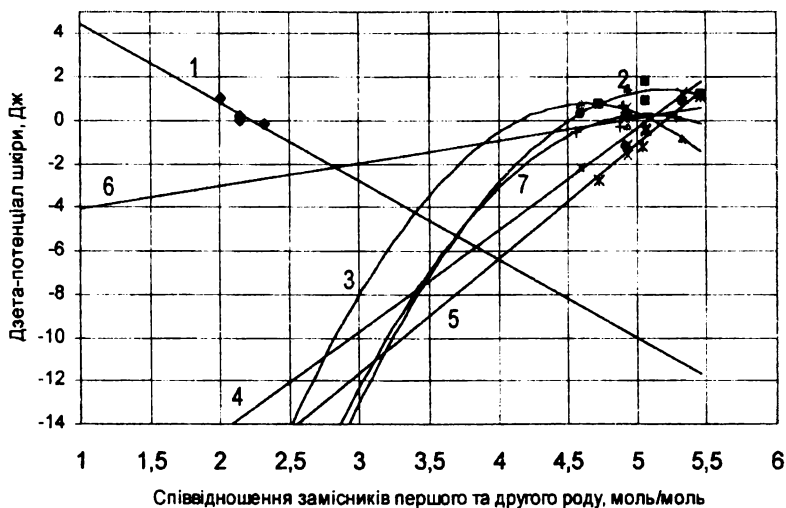


Рис. 2. Вплив на дзета-потенціал шкіри маскувальних речовин:

- 1 – синтану НК; 2 – форміату натрію; 3 – шавелевої кислоти; 4 – НДК; 5 – винної кислоти;  
6 – трилону Б; 7 – лимонної кислоти

Слід зауважити, що будова синтану НК (рис.3) характеризується ароматичними кільцями, в яких електронна щільність збіднена наявністю сульфатогруп. Ці групи безпосередньо не беруть участі в комплексоутворенні, але ненасичена частина молекули має здатність споріднювати свої вільні ароматичні електрони з атомом хрому, тому дзета-потенціал шкіри з від'ємним знаком збільшується. Інші речовини утворюють комплекси з хромом і внаслідок своєї будови впливають на зміну дзета-потенціалу шкіри при збільшенні його в бік позитивного заряду залежно від збільшення співвідношення замісників першого і другого роду. Останні також наявні певною мірою в маскувальних речовинах. При утворенні комплексів за наявності маскувальних речовин включно з синтаном НК (рис. 4) процес створення поверхового заряду на структурних елементах колагену йде шляхом взаємодії між групами першого (маскувальні речовини) і другого роду (синтан НК).

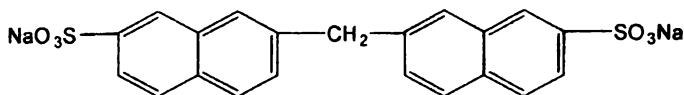


Рис.3. Структурна формула синтетичного дубителя НК

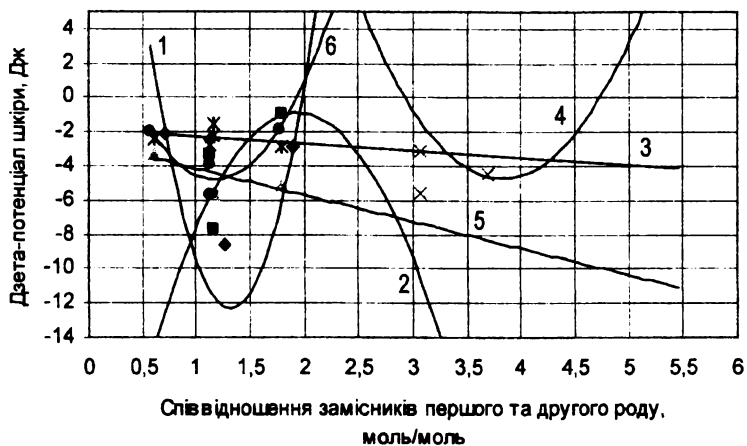


Рис. 4. Вплив на дзета-потенціал шкіри синтану НК в комбінації з маскувальними речовинами: 1 – формиатом натрію; 2 – шавлевою кислотою; 3 – трилоном Б; 4 – винною кислотою; 5 – НДК; 6 – лимонною кислотою

У такому разі синтан НК не втрачає здатності утворювати комплексні сполуки з хромом до досягнення певного співвідношення замісників першого і другого роду. Критичне співвідношення (мінімум функції на рис.4) для кожної пари маскувальних речовин індивідуальне, а для пар синтан НК – НДК та синтан НК – трилон Б воно відсутнє. В парі з НДК це спостерігається завдяки відсутності замісників, а в парі з трилоном Б – внаслідок утворення внутрішньо молекулярної солі іону карбоксилу і азоту в іонізованому стані в кислому середовищі, що також призводить до зниження ефективності збільшення від'ємного значення заряду по відношенню до загальної залежності (рис.5).

Конкуренція між ненасиченими системами синтану НК і шавелевої кислоти за місце в координаційній сфері хромового комплексу призводить до збільшення від'ємного значення заряду по відношенню до загальної залежності.

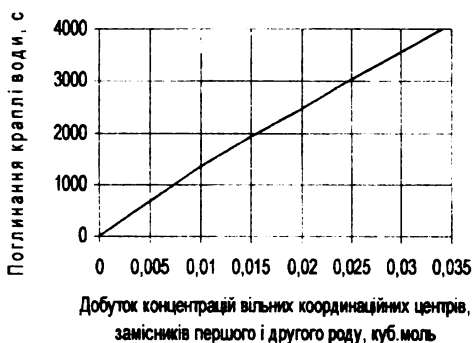


**Рис. 5. Взаємозв'язок дзета-потенціалу шкіри з співвідношенням замісників першого та другого роду, присутніх при дубленні**

На прикладі зміни дзета-потенціалу шкіри простежується залежність властивостей шкіри від наступних змінних величин: кількості вільних координаційних центрів, замісників першого та другого роду. Тобто функцію властивостей шкіри можна представити від їх добутку, в якому величину вільних координаційних центрів слід розуміти як кількість молей координаційно зв'язаної води, здатної до заміщення. У нашому випадку цю величину розраховують відповідно до структури солі основного сульфату хрому (основністю 33%), що використовується в експерименті за винятком координаційних місць, зайнятих молекулами формаліну, наявність якого обумовлена розпадом уротропіну в кислому середовищі згідно з умовами використаного способу [5].

Кількість замісників першого та другого роду розраховують відповідно до наявності їх в колагені дерми та введених з молекулами протекторів холоду і маскувальних речовин під час технологічної обробки голини і її дублення.

На рис.6 показана зміна гідрофобних властивостей шкіри залежно від зміни часу поглинання крапель води в атмосфері при 100% -ній вологості. Залежність лінійна й практично не має вільного коефіцієнта, що вказує на достовірність, правильність опису. Порядок реакції утворення гідрофобного шару на поверхні структурних елементів шкіри має третій ступінь.



**Рис. 6. Вплив концентрації вільних координаційних центрів, замісників першого та другого роду**

Відхилення від загальної залежності гідрофобних властивостей у разі використання винної кислоти, лимонної разом з синтаном НК та трилоном Б можна пояснити особливістю їх будови, яка забезпечує повніше заповнення координаційної сфери хрому і тим самим зменшує спорідненість до води. Це твердження відповідає:

– наявності двох спиртових груп у винній кислоті, які мають найбільшу спорідненість до координаційного зв'язку з атомом хрому [1];

– особливий здатності групи –ОН у молекулі лимонної кислоти проявляти властивості спирту та дисоціювати, відщеплюючи іон водню;

– здатності трилону Б створювати стійкі пласкі комплекси з хромом [6].

Загальні залежності властивостей готової шкіри відображають процеси утворення шкіри (таблиця). Відхилення від них і їх реалізація у технологіях виробництва – реальний шлях до розширення асортименту готових шкір.

**Вплив маскувальних речовин, застосовуваних при дубленні, на властивості готової шкіри**

Номер по порядку	Маскувальний реагент	Добуток, * куб. моль	Фізико-механічні показники шкіри		Вміст, %		Вихід площі шкіри відносно площі голини %	Об'ємний вихід шкіри зі 100г білка, куб.см	Температура зварювання t, °C
			міцність, МПа	зворотна пружність, % від загального видовження	оксид у хрому	речовин, що екстрагуються органічними розчинниками			
1	Синтан НК	0,03296	19,9	75,2	5,8	16,8	66,9	268,2	102,0
2	Мурашина кислота	0,01399	22,3	78,4	5,9	18,3	63,3	234,8	96,0
3	Щавлева кислота	0,01365	19,3	74,0	5,1	15,8	66,2	238,3	99,7
4	НДК	0,01365	16,5	68,3	5,4	19,3	69,8	233,7	106,8
5	Винна кислота	0,01399	13,9	67,1	5,5	23,3	70,7	253,5	106,7
6	Трилон Б	0,01270	14,8	73,1	6,0	19,8	63,0	269,6	106,0
7	Лимонна кислота	0,01354	16,4	71,1	5,5	15,1	68,3	259,0	104,9
8	Мурашина кислота + НК	0,00135	20,9	65,3	4,7	11,6	68,7	320,1	103,3
9	Щавлева кислота + НК	0,00124	21,8	60,4	4,2	11,4	69,8	277,1	100,3
10	НДК+НК	0,00124	19,0	52,7	4,3	9,4	76,5	314,0	100,0
11	Винна кислота + НК	0,00324	24,9	61,4	4,5	11,0	77,1	296,8	101,9
12	Трилон Б + НК	0,00124	24,9	70,4	4,5	10,0	76,4	318,2	99,3
13	Лимонна кислота + НК	0,00120	25,4	76,9	4,3	9,7	76,4	286,4	100,2

\* Концентрацій вільних координаційних центрів, замісників першого та другого роду

У наш час промисловість має велику можливість використовувати при виробництві шкір хімічні реагенти для досягнення відомих і невідомих якостей готової шкіри, які повинні бути доповненням до вже значної кількості освоєних і звичних властивостей.

Цей факт спонукає до проведення пошуку оптимальних значень параметрів за результатами експерименту з використанням багатокритеріальної компромісної оптимізації [7]. Виконання оптимізації потребує розрахунку цільової функції, яка має вигляд:

$$Y_{\text{заг},g} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (1 - D_{jr})^2 \cdot W_j^2}, \quad (2)$$

де  $Y_{\text{заг},g}$  – значення узагальненої цільової функції для  $g$ -го досліді експерименту, яка у разі пошуку оптимуму прагне до ( $Y_{\text{заг},g} \rightarrow 0$ ) і є оцінкою близькості цієї точки до гіпотетичного оптимального значення у кодованій формі, що дорівнює 1;  $D_{jr}$  – зведене до інтервалу 0...1 значення  $j$ -го відгуку (критерію якості) у  $g$ -у досліді експерименту; залежно від обраної для певного критерію якості мети це значення обчислюють за різними формулами;  $W_j$  – вага  $j$ -го критерію якості (відгуку) практично дорівнює  $1/\sum j$ ;  $m$  – кількість критеріїв якості відгуків.

Значення  $D_{jr}$  обчислюють за допомогою наведених нижче формул:

а) з метою  $j$ -го критерію якості (відгуку), який є *максимумом*:

$$D_{jr} = 1 - \frac{Y_{j\max} - Y_{jr}}{Y_{j\max} - Y_{j\min}}; \quad (3)$$

б) з метою  $j$ -го критерію якості (відгуку), який є *мінімумом*:

$$D_{jr} = 1 + \frac{Y_{j\min} - Y_{jr}}{Y_{j\max} - Y_{j\min}} \quad (4)$$

при  $Y_{jr} \in [Y_{j\min}, Y_{j\max}]$ , а при  $Y_{jr} > Y_{j\max}$  або  $Y_{jr} < Y_{j\min}$ , тоді  $D_{jr} = 1$ ,

де  $Y_{j\min}$  і  $Y_{j\max}$  – відповідно нижня (мінімальна) та верхня (максимальна) границя заданого інтервалу.

Результати розрахунку узагальненого критерію якості наведено на рис.7.

Відповідно до наведених на рис. 7 значень загальної функції  $\dot{Y}_\phi$  з позиції вимог до оптимальної технології в частині максимуму вибраних показників готових шкір можна віднести варіант 9 (див. табл.1), а з позиції найбільшої гідрофобності шкіри – слід зупинитися на 5 варіанті, для якого характерне використання винної кислоти, що забезпечує необхідну гідрофобність і рівність інших показників.

Цей варіант є винятком загальної функції. Можливо, відхилення пов'язані з будовою маскувальних речовин (рис.8), що виражені загальною кількістю функціональних груп у молекулі.

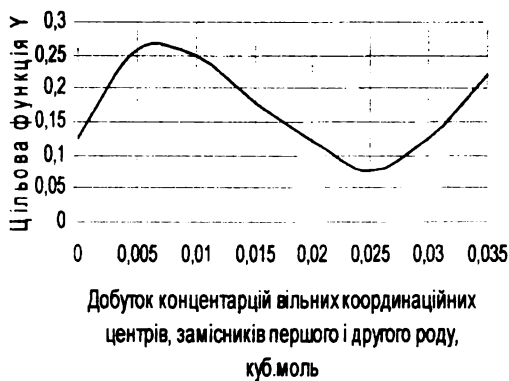


Рис. 7. Взаємозв'язок цільової функції з добутком концентрацій вільних координаційних центрів, замінників першого та другого роду

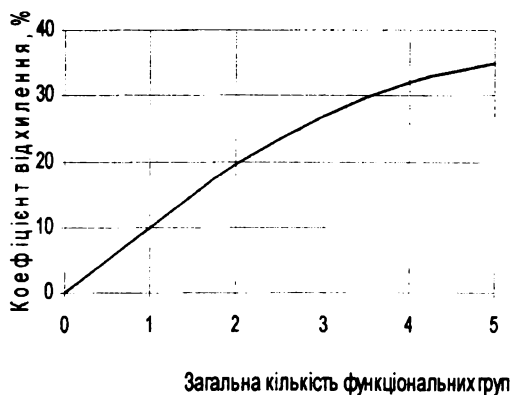


Рис. 8. Залежність коефіцієнта відхилення  $[\Delta Y \cdot 100 / Y_{\phi}]$  в загальній кількості функціональних груп молекул маскувальних речовин

### Висновки

Проведені дослідження з вивчення особливостей процесу хромового методу дублення сублімованої голини. Доведено, що на перебіг самого процесу дублення сполуками хрому та властивості хромового напівфабрикату і готової шкіри впливає вид маскувальних речовин, застосовуваних у технології. Як показали результати, використання як маскувальних речовин карбонових кислот як самостійно, так і в комбінації з синтетичним дубителем НК призводить до інтенсифікації процесу дублення і отримання комплексу заданих властивостей готової шкіри. Вплив маскувальних речовин проявляється не тільки у зміні дзета-потенціалу шкіри, а й у впливі на утворення термостійких зв'язків у структурі дерми. За методом багатокритеріальної компромісної оптимізації обрано оптимальний дослідний варіант, що передбачає використання щавелевої кислоти в комбінації з синтетичним дубителем НК. З точки зору надання готовій шкірі певних гідрофобних властивостей оптимальним є використання під час дублення винної кислоти.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. – М.: Гизлегпром, 1953.–794 с.
2. А.с. № 77869. Україна. Спосіб виготовлення шкір / А.А.Горбачов, О.Д.Орлова та інші (Україна). – бс.: Опубл. 15.01.07, Бюл. № 1.
3. Горбачов А.А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки. Автореф. докт. дис.– К.: КНУТД, 2002. – 44 с.
4. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник для вищих навчальних закладів.– Львів: Центр ЄвроПИ, 2000.– 864с.
5. Кернер С.М. Розробка технології виробництва шкір на основі моделювання процесів хромового дублення, жирування та фарбування. Автореф. канд. дис. – К.: КНУТД, 2004. – 23 с.
6. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. – 4-е изд. исправ.– М.: Химия, 1971.– 632 с.
7. Горбачов А.А., Кернер С.М., Андрєєва О.О., Орлова О.Д. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра /. – К.: Наукова думка, 2007. – 190 с.

Надійшла 15.01.2009