

РОЛЬ ГІДРОФІЛЬНО-ГІДРОФОБНОГО БАЛАНСУ ТА ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛУ НА ПОВЕРХНІ СТРУКТУРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ ДЕРМИ В СТВОРЕННІ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШКІРИ

Наведені дослідження, які показали, що на формування структури шкіри впливає гідрофільно-гідрофобний баланс як природної структури колагену дерми, так і тієї, що виникає внаслідок перетворень при проведенні технологічних процесів виробництва шкір. Теоретично показано й експериментально доведено, що кількість зв'язаної води, у вигляді координаційно зв'язаних аква-груп з атомами хрому, можна віднести до вільних координаційних центрів, кількісна взаємодія з якими гідрофільних груп колагену та введених реагентів є мірою гідрофільно-гідрофобного балансу в структурі.

Stated the researches, which showed, that there is the influence on the leather structure from the hydrophilic-hydrophobic balance as the natural derma collagen structure, as well as that, originating as the corollary of the transformations by the leather manufacture technological processes. Theoretically showed and experimentally proved, that the quantity of the fixed water, as the coordinating-fixed aqua-groups with chromium atoms, may be classified to the free coordinating centers, and their quantitative interaction with hydrophilic collagen groups and brought-in reagents is the measure of the hydrophilic-hydrophobic balance in the structure.

Створення певного асортименту шкір із шкур великої рогатої худоби (ВРХ) практично відбувається на всіх стадіях виробництва, починаючи з процесу відмочування сировини і закінчуючи покривним фарбуванням шкір. Стандартизація всього виробництва, чи його частини, зменшує розмаїття конкурентної продукції в реалізації на ринку.

Дослідження фізико-хімічних процесів сублимації голини, отриманої зі шкур ВРХ, довели, що структура дерми після проходження процесів достатньо сформована та здатна у подальших процесах виробництва на незворотне фіксування [1]. Способи дублення забезпечують основні споживчі властивості готових шкір. Розширення цих властивостей можливе за рахунок удосконалення процесу сублимації та процесу дублення, а також модифікації поверхні готової шкіри.

Мета дослідження.

Існуючі експериментальні дані дозволяють поставити більше запитань ніж дати відповіді на них [2]. По-перше, що таке гідрофобізація? Яка природа її виникнення? Напевно, розуміння частоту Ленгмюра (теорії сорбції – відхилення бокового рівня кута краплі води від поверхні підложки та опису сил, що діють в одному чи в протилежних напрямках при змочуванні поверхні рідинами) не дозволяє без експерименту вирішити, які реагенти необхідні для гідрофобізації шкіряних виробів.

По-друге, чи є властивості макроструктури, наприклад, колагену дерми, не тільки наслідком складу і послідовності амінокислот в ланцюгу поліпептиду, а й результатом взаємодії між собою електронних полів, напівподвійних зв'язків, неполярних бокових радикалів амінокислот; а можливо є результатом взаємодії груп, що мають позитивний або негативний заряд?

По-третє, при виробництві шкіри використовують велике розмаїття хімічних реагентів, тому розумінню їх взаємодії з білком присвячено праці багатьох вчених в Україні та зарубіжжі, але нагальна проблема практично не вивчена.

Мета роботи полягає у вивченні впливу гідрофільно-гідрофобного балансу та заряду структурних елементів дерми на якісні властивості напівфабрикату та готової шкіри.

Результати та їх обговорення.

Відомо, що поверхня готової шкіри стає більш гідрофобною після її обробки органічними розчинами полізоціанатів [3]. А отже, дослідну обробку сублимованої голини проводять протягом 3 годин при температурі 25⁰С (табл. 1). В таблиці 2 наведено витрати хімічних матеріалів при обробці хромового напівфабрикату, отриманого після стругання на товщину 1,5 мм, виробленого за технологією ЗАО «ВОЗКО» (м. Вознесенськ, Миколаївська обл.).

Таблиця 1

Варіанти обробки сублимованої голини

| Варіанти підготовки голини до сублимації | | Природа ефіру | Витрати реагентів, % від маси сублимованої голини | | | | | | | |
|--|---|---------------|---|--------|-----------------------------------|-----------|------------------|-----------|-----------------|------------------|
| назва протектора | витрати протектора на 100г білку, моль еквівалент | | ефір | ацетон | солі хрому, в розрахунку на оксид | уротропін | метил дізоціанат | синтан НК | сірчана кислота | жир „Сульфірокс” |
| Пероксид водню | 0,12 | | 3 | 200 | 6 | 3 | 10 | 6 | 6 | 6 |
| Цукор | 0,05 | Складний | 4 | 200 | 6 | 8 | 5 | 6 | 16 | 4 |

| | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|------|-------------------------------------|---|-----|---|---|----|---|----|----|
| Полівініловий спирт | 0,07 | ефір кислот соняшник ової олії | 5 | 200 | 6 | 6 | 15 | 3 | 12 | 4 |
| Продукт окислення білків, 40 % | 0,04 | | 4 | 200 | 6 | 3 | 15 | 6 | 6 | 10 |
| Продукт окислення білків, 20 % | 0,02 | | 5 | 200 | 6 | 8 | 5 | 9 | 3 | 10 |
| Без протектора | 0 | | 3 | 200 | 6 | 3 | 10 | 6 | 0 | 6 |
| Пероксид водню | 0,12 | | 3 | 200 | 6 | 3 | 10 | 6 | 6 | 6 |
| Цукор | 0,05 | Складний ефір кислот ріпакової олії | 4 | 200 | 6 | 8 | 5 | 6 | 16 | 4 |
| Полівініловий спирт | 0,07 | | 5 | 200 | 6 | 6 | 15 | 3 | 12 | 4 |
| Продукт окислення білків, 40 % | 0,04 | | 4 | 200 | 6 | 3 | 15 | 6 | 6 | 10 |
| Продукт окислення білків, 20 % | 0,02 | | 5 | 200 | 6 | 8 | 5 | 9 | 3 | 10 |
| Без протектора | 0 | | 3 | 200 | 6 | 3 | 10 | 6 | 0 | 6 |

Таблиця 2

Витрати хімічних матеріалів для обробки хромового напівфабрикату

| Складний ефір кислот | Витрати хімічних матеріалів, % від маси напівфабрикату хромового дублення | | | | | | Добуток груп, що є носіями пар електронів та координаційних центрів, куб.моль |
|----------------------|---|--------|-------------------|-----------|-----------|------------------------------|---|
| | ефір | ацетон | метил діізоціанат | уротропін | синтан НК | синтетичний жир „Сульфірокс” | |
| Соношников ої олії | 3 | 200 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 3,8 | 0,0000056 |
| | 3 | 200 | 1,0 | 0,7 | 1,4 | 3,8 | 0,0000238 |
| | 3 | 200 | 1,6 | 1 | 2 | 6 | 0,0000435 |
| | 3 | 200 | 0,5 | 0 | 0,6 | 6 | 0,0000058 |
| Ріпакової олії | 3 | 200 | 1,0 | 0 | 1,4 | 6 | 0,0000279 |
| | 3 | 200 | 1,6 | 0 | 2 | 6 | 0,0000574 |
| | 3 | 200 | 0,5 | 0,3 | 0,6 | 6 | 0,0000049 |
| | 3 | 200 | 1,0 | 0,7 | 1,4 | 6 | 0,0000252 |
| | 3 | 200 | 1,6 | 1 | 2 | 6 | 0,0000460 |
| | 4 | 200 | 1,6 | 0,5 | 2,9 | 5 | 0,0000712 |
| Соношников ої олії | 4 | 200 | 1,6 | 0,5 | 2,9 | 5 | 0,0000820 |
| | 4 | 200 | 2,4 | 0,792 | 0,6 | 5 | 0,0000205 |

Розрахунок добутку груп, що є носіями пар електронів та координаційних центрів, проводили з врахуванням витрат реагентів і вмісту хрому, проліну та оксипроліну в100г білка. В експерименті, поряд з іншими матеріалами використовують формальдегід, що утворюється при дії сірчаної кислоти на уротропін. Цей реагент має властивість заміщувати координаційну воду в комплексах хрому в кислому середовищі при наявності інших активних груп, тому в цьому випадку при врахуванні вільних координаційних центрів мали на увазі різницю кількості молекул зв'язаної води та молекул формальдегіду відповідно до вихідних даних наведених в табл. 2.

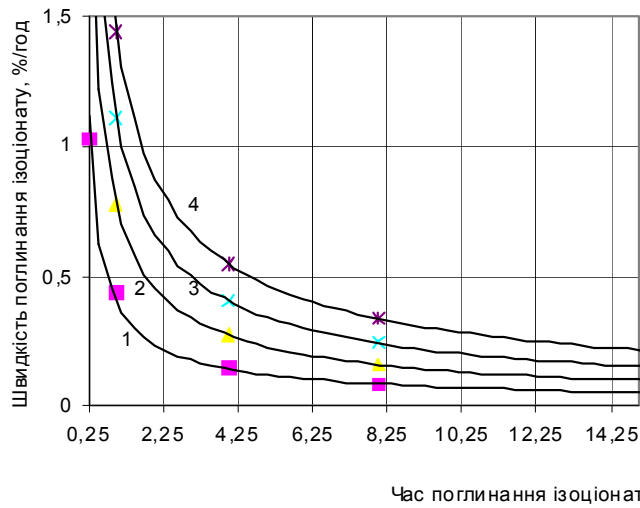


Рис. 1. Вплив витрат ізоціанату на кінетику його поглинання при витраті реагенту, %: 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0

Аналіз експериментальних даних проведеного дослідження дозволяє стверджувати, що кінетика поглинання ізоціанатних груп шкірою йде відповідно до умов дослідів (часу поглинання та витрат ізоціанату) (рис. 1). Однак властивості шкіри залежать від технологічного місця обробки діізоціанатом готової шкіри, або обробки напівфабрикату на стадії жирування.

На рис. 2 приведено показник оптимізації (цільової функції $Y_{\text{заг}, r}$), розрахований згідно випадку, коли кількість критеріїв якості, за якими проводять компромісну оптимізацію, більша за два, тобто за умови правомірності багатокритеріальної компромісної оптимізації [4]. Виконання її потребує знаходження цільової функції, яка має вигляд:

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

де $Y_{\text{заг}, r}$ – значення узагальненої цільової функції для r -го дослідів експерименту, яка у випадку пошуку оптимуму прагне до $Y_{\text{заг}, r} \rightarrow 0$ 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 r -му дослідів 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.

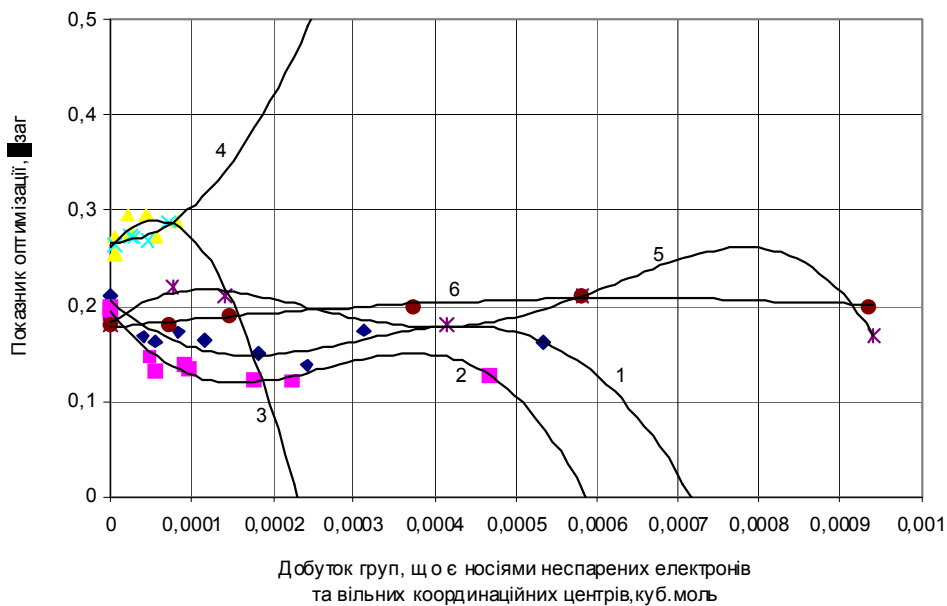


Рис. 2. Взаємозв'язок показника оптимізації з умовами взаємодії носіїв неспарених електронів та вільних координаційних центрів: 1 – загальний для шкіри; 2 – загальний для напівфабрикату; 3 – без сублимації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублимації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублимацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублимацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

Значення D_{jr} з метою j -го критерію якості (відгуку), який є максимумом обчислюють за допомогою наступної формули:

$$D_{jr}=1-\frac{Y_{jmax}-Y_{jr}}{Y_{jmax}-Y_{jmin}} \quad (2)$$

при $Y_{jr} \in [Y_{jнг}, Y_{jвг}]$, а при $Y_{jr} > Y_{jвг}$ або $Y_{jr} < Y_{jнг}$, тоді $D_{jr}=1$

де $Y_{jнг}$ і $Y_{jвг}$ – відповідно нижня та верхня границі заданого інтервалу.

В роботі [4] були експериментально визначені наступні показники: вміст жиру, що екстрагується органічними розчинниками; вміст жиру, що не екстрагується органічними розчинниками; вміст голинної речовини; міцність шкіри; подовження при напруженні 10 МПа; повітропроникність; вихід шкіри за площею; вихід об'єму шкіри зі 100 г білку (об'ємний вихід шкіри), за якими розрухували $Y_{зар}$.

Добуток вільних координаційних центрів хрому враховували як кількість координаційно зв'язаних аква-груп з атомами хрому, які мають основність 33 % та поглинутого ізоціанату після обробки шкіри чи напівфабрикату. Цей показник суттєво впливає на діаметр триплету колагену дерми (рис. 3) і, відповідно, на міцність шкіри, її повітропроникність, вихід по площі (рис. 4-6).

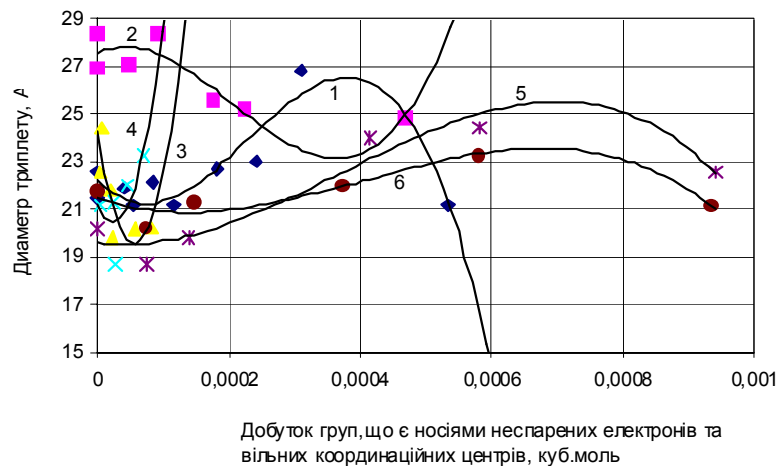


Рис. 3. Вплив груп, що є носіями неспарених електронів та вільних координаційних центрів на діаметр триплету колагену для: 1 – шкіри; 2 – напівфабрикату; 3 – без сублімації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублімації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублімацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублімацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

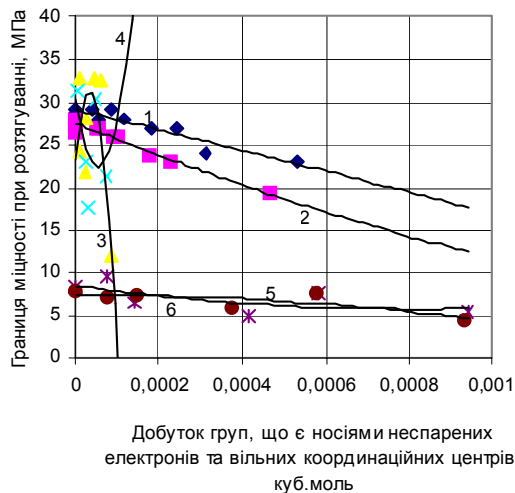


Рис. 4. Вплив технології виробництва на границю міцності при розтягуванні: 1 – шкіри; 2 – напівфабрикату; 3 – без сублімації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублімації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублімацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублімацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

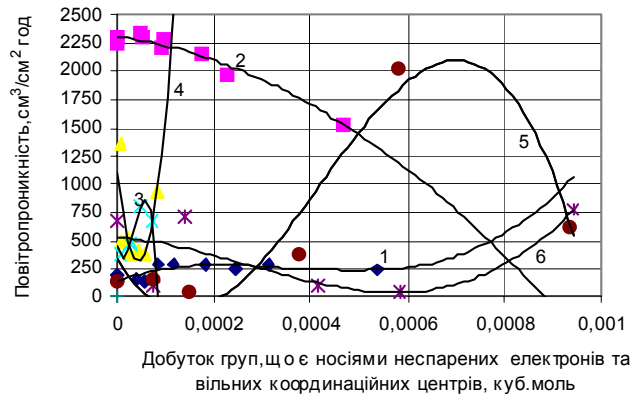


Рис. 5. Взаємозв'язок відносної повітропроникності з умовами обробки: 1 – шкіри; 2 – напівфабрикат; 3 – без сублімації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублімації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублімацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублімацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

Гідрофобізацію поверхні шкіри не можна віднести до результату взаємодії ізоціанатних груп з матеріалами, які використовують для жирування шкіри. Характер впливу цього показника на кількість в шкірі жиру, що не екстрагується органічними розчинниками, практично не змінюється (рис. 7).

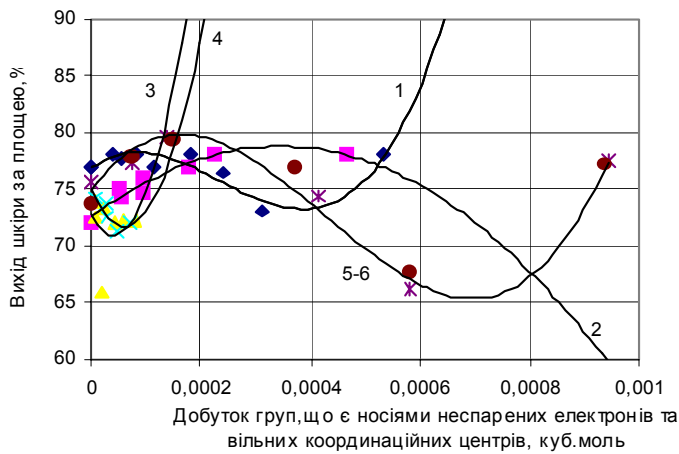


Рис. 6. Вплив добутку груп, що є носіями неспарених електронів та вільних координаційних центрів на вихід шкіри за площею: 1 – шкіри; 2 – напівфабрикату; 3 – без сублимації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублимації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублимацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублимацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

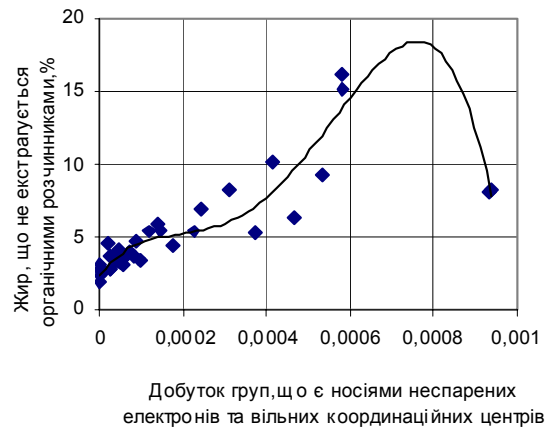


Рис. 7. Залежність вмісту жиру, що не екстрагується органічними розчинниками, від добутку неспарених електронів та вільних координаційних центрів хрому

В умовах проведення технологічних процесів кількість жирів, що не екстрагуються органічними розчинниками, суттєво збільшується, а залежність цього показника від добутку ізоціанатних груп з вільними координаційними центрами хрому проходить через максимум, розміщення якого не залежить від природи ефіру, що використали при обробці сублимованої голини. Наслідком взаємодії ізоціанатних груп з вільними координаційними центрами хрому є гідрофобізація поверхні структурних елементів дерми, що проявилась в збільшенні часу поглинання дрібних (0,1мл) крапель води на готовій шкірі. Напівфабрикат після обробки емульсією жиру зменшує час поглинання крапель води при збільшенні добутку ізоціанатних груп з вільними координаційними центрами хрому (рис. 8).

Виявлений взаємозв'язок гідрофобних властивостей та наведеним показником взаємодії неспарених електронів з вільними координаційними центрами хрому вказує на те, що використання протекторів холоду не тільки захищає структуру колагену під час заморожування та сублимації голини [4], а й в подальшому регулює гідрофільно-гідрофобний баланс шкіри, значною мірою в бік збільшення гідрофобності. Загальний дзета-потенціал шкір також змінюється і досягає позитивних найбільших значень при використанні ефірів кислот соняшникової олії (рис. 9).

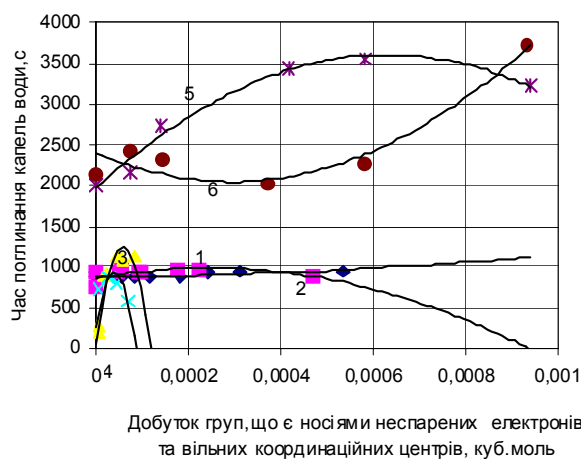


Рис. 8. Взаємозв'язок часу поглинання краплі води з добутком груп, що є носіями неспарених електронів з вільними координаційними центрами хрому: 1 – для шкіри; 2 – для напівфабрикату; 3 – без сублимації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублимації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублимацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублимацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

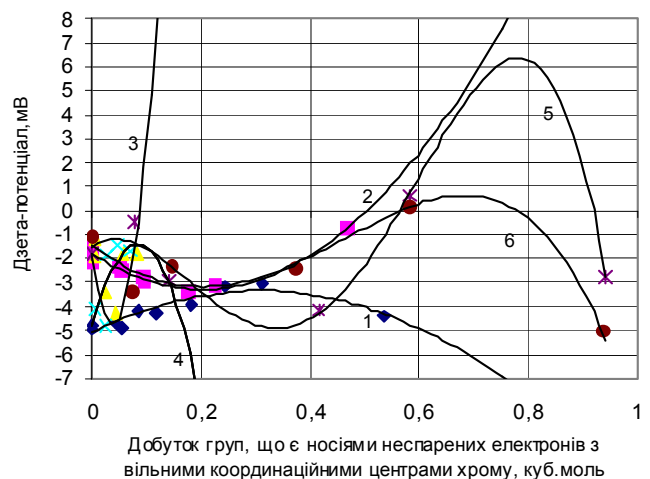


Рис. 9. Вплив показника взаємодії неспарених електронів з вільними координаційними центрами хрому на загальний дзета-потенціал: 1 – шкіри; 2 – напівфабрикату; 3 – без сублимації та з обробкою ефірами соняшникової олії; 4 – без сублимації та з обробкою ефірами ріпакової олії; 5 – з сублимацією та з обробкою ефірами соняшникової олії; 6 – з сублимацією та з обробкою ефірами ріпакової олії

Висновки.

Таким чином, гідрофобізація структурних елементів колагену дерми при утворенні шкіри може відбуватися, як при хромовому дубленні, так і в наступних технологічних процесах. Гідрофобізація обов'язково відбувається за участю гідроксильних груп, які притаманні колагену, або протекторам (запобіжникам

руйнування при низькотемпературній сублимації шкіри), а також основної солі хрому, в структурі якої є координаційно зв'язана вода. Суттєву роль в утворенні гідрофобних зон відіграють сполуки з подвійними зв'язками (включно ароматичні сполуки), ізоціанатні групи. Зважаючи на те, що рівень гідрофобності суттєво впливає на якісні показники покривного фарбування шкіри, дослідження будуть продовжені, а отримані результати та їх теоретичне обґрунтування наведені в наступному повідомленні.

Література

1. Орлова О.Д. Сублимація, як технологічний процес виробництва шкір // Вісник Хмельницького національного університету. – 2008. – № 3. – С. 216-224.
2. Исследование сублимационного способа сушки кожи / Б.П. Кондауров, В.М. Чесунов, Л.Б. Санкин и др // Кожевенно-обувная промышленность. – 1980. – № 12 – С. 44-46.
3. Цимбаленко А.А. Исследование условий гидрофобизации кожи полиизоцианатами: Автореф. дис.... к.т.н.: 05.19.05 / КТИЛП. – К., 1975. – 24 с.
4. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра / Горбачов А.А., Кернер С.М., Андреева О.А, Орлова О.Д. – К.: КНУТД, 2007. – 189 с.

Надійшла 22.12.2008 р.