

1. Красильников Н.Н. К вопросу о шумах пространственной дискретизации изображения // Вопросы радиоэлектроники, сер. Техника телевидения, 1971, вып.1. – с. 44–50.

2. Короневская Т.И. Моделирование и методы расчета растровых индикаторов оптико-электронных систем визуализации изображения. Автореферат дисс. канд техн. наук: – М., МЭИ, 1983.

Надійшла 11.11.2008

УДК 675.024.72; 675.024.47

## **ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК ФОСФОНІЮ ДЛЯ КОМБІНОВАНОГО ДУБЛЕННЯ ШКІР**

**В.П. ПЛАВАН, О.В. КОВТУНЕНКО**

Київський національний університет технологій та дизайну

*У статті показано доцільність застосування, для обробки шкір замість сполук хрому сполук фосфонію, які виявляють і дубильні і антибактеріальні властивості. Така обробка забезпечує підвищення температури зварювання шкір до 115 °С та зменшення витрат танідів вдовічі. Методом ІЧ–спектроскопії визначено, що сполуки фосфонію можуть взаємодіяти з аміногрупами колагену дерми з утворенням водневого та хімічного зв'язку, що забезпечує підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми. Розроблена технологія може бути використана для виробництва лимарно–сідельних і протезних шкір, до яких висуваються підвищені екологічні вимоги, крім того, дуже важливими є зносостійкість і стійкість до дії мікроорганізмів*

Останніми роками розробляються різні дубильні системи, що покликані зменшити використання сполук хрому. Найкращою альтернативою хромовому дубленню вважається мінеральне дублення з використанням солей інших металів, наприклад, алюмінію, кремнію, титану, цирконію, заліза та інших. Проте хоча ці методи дублення дозволяють виключити використання сполук хрому, це не означає, що вдається отримати видублений напівфабрикат, який не містить мінеральних солей (алюмінію, кремнію, титану або цирконію). Враховуючи підвищені вимоги до повторного використання чи утилізації відходів шкіри, постало завдання виробництва шкіри, вільної від таких мінеральних солей. Раніше було показано, що комбіноване дублення з використанням глутарового альдегіду і рослинних дубителів може бути альтернативою для технологій безхромового дублення [1]. Найбільш придатною альтернативою можуть виявитися способи органічного дублення з використанням синтанів, полімерів, рослинних дубителів, альдегідів та сполук фосфонію.

Сполуки фосфонію широко використовуються у виробництві текстилю для зменшення його горючості, у галузі нафтопереробки – для обробки стічних вод для контролю росту бактерій, для дублення шкіри, а також як дезінфікуючі засоби в інших галузях [2]. Авторами [3] показано можливість застосування сполук фосфонію для надання антимікробних властивостей целюлозним тканинам.

Розроблена система безхромового дублення, що передбачає застосування багатофункціональних сполук фосфонію разом із солями алюмінію та кремнію [4]. Температура зварювання отриманих шкір складає 86°C. Екологічними перевагами такої технології є зменшення вмісту твердих речовин у стічних

водах, порівняно з традиційними хромовими технологіями, хоча такий спосіб дублення не забезпечує високу гідротермічну стійкість шкір.

Авторами [5] розроблена нова безхромово дубильна система, що містить сполуки заліза та THPS для отримання шкір для верху взуття і галантерейних виробів. Оптимальна витрата сполук заліза (в перерахунку на FeO) та THPS складає 2,5 і 1,5% (від маси голини) відповідно. Температура зварювання шкір отриманих з використанням у якості лігандів комбінації натрію виннокислої та фталевої кислоти, складає близько 95°C. Фізико-механічні характеристики й органолептичні властивості отриманих шкір не гірші ніж у шкір традиційного хромового або залізного способу дублення.

Дослідження шкір у процесі старіння показали, що недоліки, пов'язані із залізним дубленням, а саме, втрата міцності та потемніння кольору, у результаті Fe-THPS дублення були подолані успішно. Недоліком розроблених технологій є непридатність їх для виробництва шкір широкого асортименту.

#### **Об'єкти та методи дослідження**

Об'єкт дослідження – технології комбінованого дублення з використанням сполук фосфонію для підготовки голини до рослинного дублення замість сполук хрому, з метою зниження витрат рослинних дубителів та надання шкірі антибактеріальних властивостей.

Для попереднього дублення ортопедичних шкір був використаний *тетракісгідроксиметилфосфонію* сульфат (THPS). Це препарат на основі маскованих, багатофункціональних сполук фосфонію, перевагами якого є високі дубильні властивості, низька токсичність, висока здатність до біодеградації, відсутність металів [5]. На рис.1 показана структура THPS [2]. При потрапленні у навколишнє середовище THPS швидко окиснюється до *тригідроксиметилфосфін оксиду* (ТНРО), який має дуже низьку акватоксичність. Крім того, сполуки фосфонію проявляють сильні антибактеріальні властивості, що сприяє отриманню шкір, стійких до дії поту та мікроорганізмів.

Для розробки технології комбінованого дублення із застосуванням THPS використали голину зі шкур овець товщиною 2–2,2 мм, отриману за типовою методикою [6]. Як контрольний варіант використали шкіри, отримані за типовою технологією виробництва юхти протезної. Цей варіант обробки передбачав попереднє хромування голини 0,5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обробку хромованого напівфабрикату емульсіями жирів та основне дублення рослинними дубителями (10% танідів).

Витрату THPS змінювали від 1 до 5% від маси голини. Витрата води 100%. Тривалість дублення 2 год. при температурі 20–22 °С. У процесі дублення визначали рН дубильного розчину й температуру зварювання (*t<sub>sh</sub>*) напівфабрикату. Наприкінці дублення для підвищення рН додавали бікарбонат натрію (1–1,5% від ваги голини). Фінальне значення рН 5,2–5,5. Потім напівфабрикат був підданий короточасній нейтралізації, жируванню й сушінню. Результати фізико-механічних випробувань напівфабрикату фосфонієвого дублення наведені в табл. 1.

Після обробки голини сполуками фосфонію проводили рослинне дублення. Для основного дублення використали конденсовані таніди пірокатехінового (мімоза, квебрахо, акація) та пірогалолового класів (тара). Екстракт рослинних дубителів з концентрацією 100 г/л танідів додавали у відпрацьований розчин у кількості

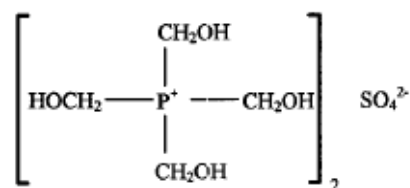


Рис. 1. Хімічна структура тетракісгідроксиметилфосфонію сульфату

5% танідів від маси голини, що вдвічі менше ніж передбачається за типовою методикою. Загальна витрата води склала 200% з урахуванням об'єму доданого екстракту. Напівфабрикат залишався у дубильному розчині протягом ночі. Ранком проводили промивання напівфабрикату, жирування й сушіння. Результати фізико-механічних випробувань та хімічного аналізу напівфабрикату THPS - рослинного дублення наведені в табл. 2.

Для з'ясування хімічного складу зразків напівфабрикату визначали: вміст вологи, мінеральних речовин, речовин, які екстрагуються органічними розчинниками, рН хлоркалієвої витяжки, та загальних водовимивних речовин згідно [7].

Визначення температури зварювання напівфабрикату та показники, що характеризують механічні властивості напівфабрикату (межа міцності при розтягуванні, відносне видовження при розриванні), проводили згідно [7].

Природу взаємодії сполук фосфонію з колагеном досліджували методом інфрачервоної спектроскопії. Як модель колагену було використано желатинові плівки, відлиті з 0,5%-ого розчину харчового желатину марки П-11 (ГОСТ 11293-89). Для отримання плівки в 0,5%-вий розчин желатину при температурі 35°C вводили 10% THPS. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на універсальному Фур'є-ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина). ІЧ-спектри поглинання вивчали в області частот 400...4000 см<sup>-1</sup> (рис. 2). Інтерпретацію спектрів здійснювали з використанням таблиць характеристичних частот поглинання різних груп атомів та літературних джерел [8].

#### **Постановка завдання**

Мета роботи – розробка безхромової технології комбінованого дублення зі зниженою вдвічі витратою рослинних дубителів, що передбачає використання сполук фосфонію для підготовки голини до дублення та одночасного надання шкірі антибактеріальних властивостей.

#### **Результати та їх обговорення**

З даних приведених у табл. 1 видно, що збільшення витрат сполук фосфонію призводить до зниження міцності шкіри при розтягуванні та її тягучості до певної межі. Причиною цього може бути значна кількість поперечних зв'язків, які виникають в процесі дублення сполуками фосфонію. Це призводить до подальшого структурування дерми та утруднює орієнтацію волокон дерми у напрямку розтягування, наслідком чого є зниження межі міцності шкіри. Як видно з наведених даних, збільшення витрати сполук фосфонію до 5% від ваги голини не забезпечує значного підвищення температури зварювання напівфабрикату. Тому для подальших досліджень встановили витрату сполук фосфонію 2% від ваги голини. Така витрата сполук фосфонію забезпечує оптимальні пружно-пластичні і гідротермічні властивості шкіри.

Таблиця 1. Характеристика напівфабрикату фосфонієвого дублення

Витрата сполук фосфонію для дублення, %	$t_{sh}$ шкіри, °C	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %
1	82	20,3	132,0
1,5	83	19,6	118,0
2	84	15,6	110,0
3	83	16,2	112,0
4	84	27,7	136,0
5	84	13,9	121,0

Як видно з даних табл. 2, обробка шкір рослинними дубителями та сполуками фосфонію, істотно не впливає на їхню температуру зварюванн, хоча така обробка забезпечує підвищення межі міцності шкіри та зменшує її тягучість. Це може бути наслідком взаємодії рослинних дубителів з колагеном дерми та сполуками фосфонію. Шкіри, для дублення яких використали таніди мімози та тари, мали вищу температуру зварювання (84 °С), високу межу міцності при розтягуванні, та були менш тягучими.

Для підвищення гідротермічної стійкості шкір ТНПС -рослинного дублення було вирішено провести додаткову обробку сполуками алюмінію. Обробка ТНПС–танідних шкір алюмокалієвими галунами проводилася у новому розчині. Витрата сполук алюмінію становила 1–2%  $Al_2O_3$ .

Тривалість обробки 2 години при температурі 20–22 °С і РК 1. Наприкінці обробки для підвищення рН додавали бікарбонат натрію (1–1,5% від ваги голини). Фінальне значення рН 3,8–4,0. Потім напівфабрикат був підданий нейтралізації, жируванню й сушінню. Результати фізико-хімічних випробувань напівфабрикату ТНПС-рослинно-алюмінієвого дублення приведені в табл. 3.

Таблиця 2. Результати фізико-хімічного аналізу шкір ТНПС-рослинного дублення

Рослинний дубитель	$t_{sh}$ шкіри, °С	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Вміст в шкірі, %	
				Загальних водовимивних речовин	Речовин, які екстрагуються органічними розчинниками
Мімоза	84	25,1	73,0	1,6	6,8
Квебрахо	82	18,6	88,0	0,8	6,4
Тара	84	27,4	93,0	1,4	7,3
Акація біла	80	27,7	95,0	1,2	7,1

На підставі даних фізико-механічних випробувань шкір ТНПС-рослинно-алюмінієвого дублення (табл. 3) можна зробити висновок про те, що додаткова обробка шкір сполуками алюмінію сприяє підвищенню їхньої температури зварювання. У той же самий час спостерігається помітне зниження межі міцності шкіри при розтягуванні. З одного боку, це може свідчити про збільшення ступеня структурування дерми дубильними сполуками, з іншого – це може бути результатом розрахунку межі міцності шкіри залежно від товщини зразка. У процесі ТНПС-рослинно-алюмінієвого дублення спостерігався приріст товщини шкіри за рахунок практично повного поглинання рослинних дубителів з розчину.

Таблиця 3. Властивості напівфабрикату ТНПС-рослинно-алюмінієвого дублення

Дубильні матеріали			$t_{sh}$ шкіри, °С	Межа міцності при розтягуванні, МПа	Відносне видовження при розриванні, %	Вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	рН хлоркалієвої витяжки
Рослинний дубитель (% танідів)	$Al_2O_3$ , %	$Cr_2O_3$ , %					
Мімоза	1	-	115	12,4	86	7,9	6,3
	5%	2	105	9,2	75	3,4	6,1
Тара	1	-	106	5,6	80	9,8	5,8
	5%	2	100	12,7	86	5,4	5,8
Контрольний (Мімоза 10%)	-	0,5	94	12,8	65	7,7	3,2

Витрата сполук алюмінію впливає на температуру зварювання й фізико-механічні властивості шкір. У випадку використання танідів мімози доцільно використати 1%  $Al_2O_3$  для додаткової обробки, а

у випадку застосування танідів тари витрату сполук алюмінію доцільно збільшити до 2 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Порівняно з контрольним варіантом шкіри, оброблені THPS, мають більш високе значення рН хлоркалієвої витяжки, що свідчить про менший вміст кислоти в структурі дерми. Це буде мати позитивний вплив на довговічність таких шкір при експлуатації та зберіганні.

Спосіб обробки, який передбачає замість сполук хрому використання 2% THPS для підготовки голини до дублення та основного здійснення дублення танідами мімози з витратою 5% від маси голини та додатковою обробкою алюмокалієвими галунами у кількості 1% (в перерахунку на оксид алюмінію) від маси напівфабрикату забезпечує отримання шкір з температурою зварювання  $115^\circ\text{C}$  та пружно-пластичними властивостями, що не суперечать вимогам нормативно-технічної документації.

За органолептичною оцінкою шкіри, що були оброблені THPS, відрізняються гарним грифом, рівною й гладкою лицевою поверхнею, без відмину й пухлинуватості. Розроблена технологія також може бути використана для виробництва лимарно-сідельних і протезних шкір, до яких висуваються підвищені екологічні вимоги. Крім того, дуже важливими є гідрофобні властивості, зносостійкість і стійкість шкіри до дії поту та старіння. За результатами хімічного аналізу, шкіри, вироблені за цією технологією, відповідають вимогам нормативно-технічної документації до лимарно-сідельних шкір, а саме юхти протезної.

Природу взаємодії сполук фосфонію (THPS) з колагеном досліджували методом інфрачервоної спектроскопії. Характерні смуги поглинання ІЧ-спектрів вихідної желатинової плівки (рис. 2) мають такі значення [8]: смуга поглинання  $1230\text{ cm}^{-1}$  належить валентним коливанням групи  $\text{CO}$  (III амідна смуга),  $1340\text{ cm}^{-1}$  належить деформаційним коливанням  $\text{OH}$ -груп желатина. Смуга  $1400\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням карбоксильної групи,  $1450\text{ cm}^{-1}$  – деформаційним коливанням групи  $-\text{CH}_2$ ,  $1545\text{ cm}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням групи  $=\text{N}-\text{H}$  пептидного зв'язку (II амідна смуга),  $1660\text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням групи  $-\text{C}=\text{O}$  пептидного зв'язку (I амідна смуга). Смуга поглинання  $2950\text{ cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням  $-\text{CH}_2$  і має відносно низьку інтенсивність. Смуги поглинання  $3080$  і  $3300\text{ cm}^{-1}$  можуть відповідати валентними коливанням  $\text{N}-\text{H}$  аміногрупи. Смуга поглинання  $600\text{--}650\text{ cm}^{-1}$  відповідає деформаційним не площинним коливанням спиртової гідроксильної групи (C)- O-H.

Відомо [8], що у високочастотній ділянці спектру ( $2900\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ ) проявляються широкі смуги поглинання вільних, асоційованих та зв'язаних водневими зв'язками  $\text{OH}$  груп. Взагалі, інтерпретація спектрів в області  $3000\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$  доволі ускладнена через те, що в цій області відбувається накладання

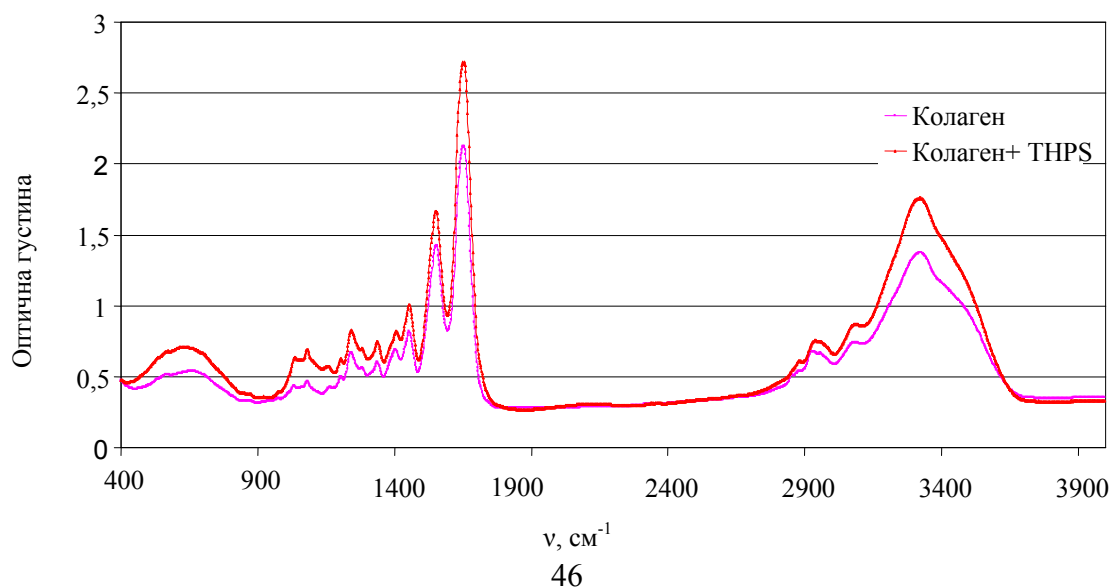


Рис. 2. Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії сполук фосфонію з колагеном

смуг валентних коливань гідроксильної групи та деформаційних коливань аміногрупи.

У спектрах желатинової плівки, обробленої сполуками фосфонію, привертає на себе увагу збільшення інтенсивності поглинання в області 3200...3500  $\text{cm}^{-1}$ . Це може бути свідченням збільшення кількості водневих зв'язків в структурі обробленого фосфонієм колагену, що утворилися за участю гідроксильних груп сполук фосфонію. Крім того, збільшення смуги поглинання з максимумом 3300  $\text{cm}^{-1}$  для желатинової плівки, обробленої сполуками фосфонію, порівняно з вихідною плівкою желатини, ймовірно є свідченням взаємодії аміногруп колагену шляхом утворення водневих зв'язків з гідроксильними групами сполук фосфонію.

У низькочастотній ділянці спектру привертає увагу посилення смуги поглинання 1155...1200  $\text{cm}^{-1}$ , яка лежить в області валентних коливань групи C–N (1280...1180  $\text{cm}^{-1}$ ). Можливо це пов'язане з утворенням цих зв'язків, внаслідок хімічної взаємодії (подібно до реакції конденсації) між гідроксильними групами сполук фосфонію та воднем аміногруп колагену [9].

Тобто визначено, що завдяки наявності в структурі чотирьох гідроксильних груп, сполуки фосфонію є високо реакційно здатними і можуть взаємодіяти з аміногрупами колагену дерми з утворенням водневого та хімічного зв'язку, що забезпечує підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми. Крім того, в результаті процесу фосфоній-рослинно-алюмінієвого дублення може відбуватися взаємодія не тільки з функціональними групами колагену дерми, а й з функціональними групами танідів та сполук алюмінію. Така інтенсивна взаємодія викликає зниження межі міцності шкіри та її тягучості внаслідок надмірного зшивання структури дерми.

#### **Висновки**

1. Застосування сполук фосфонію замість сполук хрому для обробки голини перед рослинним дубленням забезпечує підвищення температури зварювання шкір до 115 °С при зменшенні витрат танідів вдвічі, причому досягається майже повне поглинання рослинних дубителів із розчину.

2. Кращі показники термостійкості та пружно-пластичних властивостей має шкіра отримана при таких витратах, а саме: ТНПС – 2%, алюмокалієвих галунів – 1% (в перерахунку на оксид алюмінію), танідів мімози – 5% від маси голини для основного дублення.

3. Методом ІЧ-спектроскопії визначено, що сполуки фосфонію можуть взаємодіяти з аміногрупами колагену дерми з утворенням водневого та хімічного зв'язку, що забезпечує підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми.

4. Зниження межі міцності шкіри та її тягучості в результаті процесу фосфоній-рослинно-алюмінієвого дублення може відбуватися внаслідок надмірного зшивання структури дерми завдяки взаємодії сполук фосфонію не тільки з функціональними групами колагену дерми, а й з функціональними групами танідів та сполук алюмінію.

5. За результатами фізико-механічних випробувань та хімічного аналізу, шкіра, оптимального варіанту обробки відповідає вимогам ГОСТ 1904–82 до шкір лимарно-сідельних та юхти протезної. За органолептичною оцінкою шкіри, які були оброблені ТНПС, відрізняються гарним грифом, рівною та гладкою лицьовою поверхнею, без пухкості та пухлинуватості.

#### **ЛІТЕРАТУРА**

1. V. Lischuk, V. Plavan, A. Danilkovich. Transformation of the collagen structure during beam-house processes and combined tanning // Proc. Estonian Acad. Sciences Engineering, 2006, 12 (3–1). – с. 188–98.

2. Downward B. L., Talbot R. E., and Haack T. K.: Tetrakis(hydroxymethyl)phosphonium sulfate (THPS), a new industrial biocide with low environmental toxicity, *Proceeding of International conference Corrosion-97*, paper № 401, Houston (TX), March, 1997, NACE International, (1997).
3. Kaplan, Arthur M.; Mandels, Mary; Greenberger, Marvin. Mode of action of resins in preventing microbial degradation of cellulosic textiles//*Biodeterior. Mater., Proc. Int. Biodeterior. Symp.*, 2-nd 1971 (Pub. 1972), – p.268–278.
4. N. Nishad Fathima, T. Prem Kumar, D. Ravi Kumar, J. Raghava Rao and B. Unni Nair: Wet White Leather Processing: A New Combination Tanning System, *JALCA*, Vol. 101 (2006), No. 2, p. 58–65.
5. N. Nishad Fatima, M. Chandrabose, R. Aravindhana, J. Raghava Rao, Unni Nair. Iron-Phosphonium Combination Tanning: Towards a win-win Approach // *JALCA*, 2005, 100 (7), с. 273–281.
6. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. – К.: Фенікс, 2006. – 338 с.
7. Справочник кожевника (технология) / Н.А. Балберова, А.Н. Михайлов, Е.И. Шуленкова, В.А. Кутьин; Под. ред. Н.А. Балберовой. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. 1965. – 216 с.
9. Павлов Б.А., Терентьев А. П. Курс органической химии. – М.: Гос. изд-во хим. литературы. 1962. – с. 375–376.

#### **Подяка**

Автори висловлюють подяку Міністерству освіти і науки України за фінансову підтримку виконаних досліджень.

Надійшла 12.11.2008

УДК 677. 46. 021

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ВОЛОГООБМІННИХ ТА ТЕПЛОЗАХИСНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОВНЯНИХ ПАЛЬТОВИХ ТКАНИН ІЗ ПОЛІМЕРНИМИ ОБРОБКАМИ**

І.О. ДУДЛА, О.Б. ХРЕБТАНЬ

Чернігівський державний технологічний університет

Б.М. ЗЛОТЕНКО, О.О. РОМАНЮК, О.А. МАТВІЄНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

*У статті представлені результати досліджень впливу полімерних обробок на вологообмінні та теплозахисні властивості вовняних пальтових тканин. Результати експериментальних досліджень дозволили авторам встановити вплив полімерних обробок на макро- та мікропорову структуру пальтових вовняних тканин та визначити найбільш ефективний вид полімерної обробки цих тканин*

Виробництво конкурентоспроможної продукції залежить від використання сучасних технологій на всіх етапах виготовлення товарів народного споживання [1], в тому числі й пальтових тканин. Значний вплив на кінцеве формування споживчих властивостей пальтових тканин має їх заключна обробка полімерними матеріалами. Ця обробка може значно змінювати структуру пор матеріалів, а отже суттєво впливати на вологообмінні, теплозахисні та інші найважливіші для споживача властивості пальтових вовняних тканин.