

УДК 665.931.7 : 675.024.4

НИКОНОВА А. В., АНДРЕЄВА О. А.,
МАЙСТРЕНКО Л. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

**МОДЕЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ
«КОЛАГЕН-ПОЛІМЕР-ТИТАНОВИЙ ДУБИТЕЛЬ»**

Мета. Дослідження процесів дифузії та взаємодії титанового дубителя в драглях желатину, оброблених полімерними сполуками – похідними малеїнової та акрилової кислот.

Методика. Використано методи теорії процесу дублення та дослідження колагену як основної складової дерми.

Результати. Визначено коефіцієнт дифузії дубителя і температуру плавлення драглів желатину в присутності полімерних сполук.

Наукова новизна. Встановлено особливості процесів дифузії та взаємодії в системі «колаген-полімер-титановий дубитель» в залежності від виду та витрати застосованих матеріалів.

Практична значимість. Результати проведеного дослідження обґрунтовують можливість процесу дублення сполуками титану в присутності похідних малеїнової та акрилової кислот.

Ключові слова: колаген, драгли желатину, титановий дубитель, полімерні сполуки, дифузія, взаємодія.

Вступ. Під час проведення процесу дублення у шкіряному напівфабрикаті відбуваються складні фізико-хімічні процеси, що пов'язані з дифузією та фіксацією застосованих матеріалів, утворенням нових або руйнуванням наявних зв'язків й зумовлюють формування структури та властивостей готової шкіри. Для ефективного проведення процесу дублення, отримання готової шкіри з високими показниками якості та виходу по площі необхідно забезпечити рівномірну дифузію, а вже потім – зв'язування застосованих реагентів з колагеном [1]. Швидкість проникання та рівномірність розподілу дубильного розчину в шкірі залежать від доступності структурних елементів дерми, розподілу частинок і концентрації дубителя, процесів сорбції та хімічної взаємодії, що проходять як водночас, так і паралельно. Для запобігання передчасного зв'язування дубильних сполук з колагеном й утворення стяжки лицьової поверхні на практиці намагаються забезпечити більш рівномірну дифузію дубителя шляхом створення певного рН середовища, застосування маскувальних реагентів та дубильних сполук низької основності і т. і. Для покращення фіксації дубителя передбачаються такі заходи як підвищення основності, пролежування або термічна обробка дубленого напівфабрикату. З урахуванням викладеного при розробці нових способів дублення необхідно виявити ті закономірності, які відбуваються в системі «колаген-хімічні матеріали». Оскільки структура колагену дерми відрізняється складною, багатоступінчастою будовою, дослідження такої системи проводять на моделях цього протеїну, переважно желатину. Амінокислотний склад желатину близький до амінокислотного складу колагену, структурні елементи мають вигляд клубків різних розмірів, що складаються як з окремих, так і з декількох, з'єднаних між собою окремими поперечними зв'язками поліпептидних ланцюгів [2].

Постановка завдання. Суттєві недоліки традиційного хромового дублення (значна тривалість процесу, повільна дифузія й недостатня фіксація дубителя дермою) обумовлюють нерациональне використання сполук хрому та шкідливий вплив на навколишнє середовище,

що, в свою чергу, визначає актуальність створення безхромових способів дублення. Однією з альтернатив дубильних сполук хрому є дубильні сполуки титану завдяки їх нетоксичності та інтенсивній дубильній дії. Однак, шкіри титанового дублення мають такі недоліки як жорсткість та недостатня міцність лицьової поверхні внаслідок нерівномірного розподілу дубителя в дермі. Існуючі способи удосконалення титанового дублення ґрунтуються на застосуванні сполук титану разом з дубильними компонентами синтетичного, органічного і мінерального походження, що забезпечує високе формування структури, але знижує пружно-пластичні властивості дерми [3-7]. Тому створення ефективної технології титанового дублення можливо лише при сумісному використанні сучасних хімічних матеріалів, спроможних забезпечувати рівномірну дифузію та повну фіксацію дубителів дермою без погіршення експлуатаційних властивостей шкіри. Прикладом таких матеріалів є водорозчинні полімерні сполуки на основі малеїнової та акрилової кислот, що відмінно суміщаються з колагеном та іншими застосованими хімічними реагентами [8, 9]. Проведені на кафедрі біотехнології, шкіри та хутра КНУТД дослідження з удосконалення процесу хромового дублення шкіри в присутності таких полімерних сполук підтвердили можливість раціонального використання енергетичних, сировинних і матеріальних ресурсів, у тому числі дубильних сполук хрому. Виходячи з викладеного, було поставлено завдання дослідити закономірності, що відбуваються в системі «колаген-полімер-титановий дубитель», для обґрунтування доцільності процесу дублення сполуками титану в присутності похідних малеїнової та акрилової кислот.

Об'єкти та методи дослідження. За об'єкт дослідження обрано процеси дифузії та взаємодії титанового дубителя у вигляді сульфатотитанілату амонію (СТА) в драглях желатину, попередньо оброблених полімерними сполуками у вигляді похідних малеїнової (продукт *Kro*) та акрилової (продукт *CP*) кислот, за предмет дослідження – встановлення закономірностей зазначених процесів.

У якості моделі колагену застосовано желатин марки Т-11 у вигляді розчинів концентрацією 5,0 та 10,0 %, які готували розчиненням желатину у воді при температурі 40-45 °С після попереднього набухання [10].

Дифузію дубильних сполук титану в драглі желатину, одержаних з його 5,0 %-их розчинів, виконували за класичною методикою теорії процесу дублення [11, 12], за якою розчин сульфатотитанілату амонію у кількості 1,0-5,0 % (у перерахунку на оксид титану) заливали в пробірки з драглями желатину, попередньо обробленими полімерними сполуками у кількості 1,0-2,0 % від маси желатину (у перерахунку на сухий залишок), та фіксували глибину проникнення сполук титану у часі (через 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 6,0 год). Для спостереження кінетики дифузії СТА, що є безбарвною речовиною, до розчину желатину додавали 3,0 %-ий розчин пероксиду водню, який з дубителем утворював комплексну сполуку титану жовтого кольору. Глибину проникнення дубителя в драглі желатину, мм, вивчали по довжині стовпчика драглів желатину, забарвлених сполуками титану, з точністю $\pm 0,5$ мм. Сорбцію дубителя у часі визначали фотоколориметричним методом на приладі АЕ-30F (ЕРМА, Японія) при довжині хвилі 420 нм та довжині кювети 30,065 мм. За показником оптичної густини (D_0) визначали концентрацію титанового дубителя (C) в мг/см³ за вмістом оксиду титану [13]. Для визначення

співвідношення швидкості сорбції дубителя драглими при одночасному процесі хімічного зв'язування розраховували коефіцієнт дифузії D , мм²/год, за формулою [14]:

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4 \cdot \tau \cdot \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)} \quad (1)$$

де x_1 та x_2 – відстані від точки відліку, мм;

τ – проміжок часу, год;

C_1 та C_2 – концентрація дифундуючої речовини (титанового дубителя), мг/см³, відповідно, на відстані x_1 та x_2 .

Для більш повного визначення характерних змін в системі «колаген-полімер-титановий дубитель» застосували фізіометричний метод, який полягає у встановленні температури плавлення драглів желатину [15].

У шкіряному виробництві колаген піддається чисельним хімічним і механічним обробкам, що викликає змінювання його структури та властивостей. При вивченні таких змінювань колагену поширеними показниками є розпад (або розчинність) та виплавлення. Розпад обумовлений розривом зв'язків у головних поліпептидних ланцюгах (поперечне розщеплення), виплавлення – розривом поперечних зв'язків (повздовжнє розщеплення). Таким чином, за температурою плавлення драглів желатину можна встановити міцність зв'язків, утворених в структурі колагену після його обробки, у тому числі дубильними сполуками [2, 14]. Для проведення фізіометричних досліджень у роботі використали драгли желатину, одержані з його 10 %-ого розчину. При цьому дубитель та полімерні сполуки дозували в розчин желатину у такій самій кількості, що й при дослідженні процесу дифузії. Потім оброблені розчини витримували у фізіометрі спочатку 0,5 год при температурі 20 °С, а далі 1,0 год при 11±1 °С. Температуру плавлення визначали за переходом драглів у в'язко-текучий стан при температурі в момент падіння тигля на дно склянки, використовуючи термометр з похибкою ±0,1 °С [15]. Слід зазначити, що при дослідженні і процесу дифузії, і процесу взаємодії в системі «колаген-полімер-титановий дубитель» аналізували вплив виду полімеру, витрати полімеру і дубителя.

При аналізі графічних залежностей, побудованих за допомогою програми Microsoft Excel, враховували тільки ті залежності, коефіцієнт апроксимації яких був не менше 0,7500.

Результати дослідження, їх обговорення. Експериментально встановлено, що полімерна обробка сприяє сорбції дубильних сполук в драгли желатину (рис. 1-3).

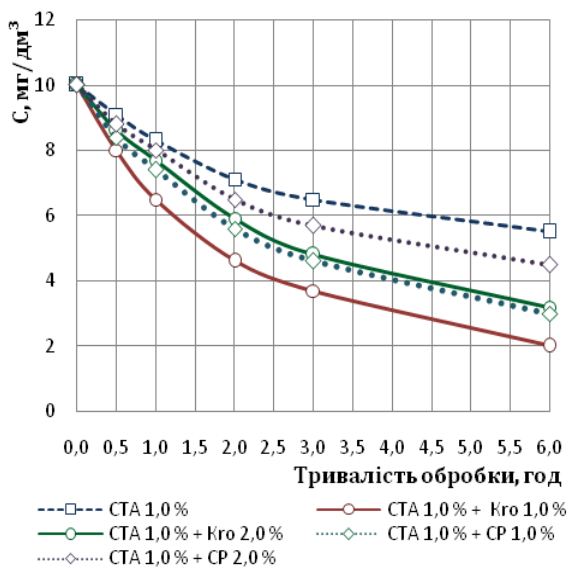


Рис. 1. Кінетика сорбції титанового дубителя у часі при витраті 1,0 %

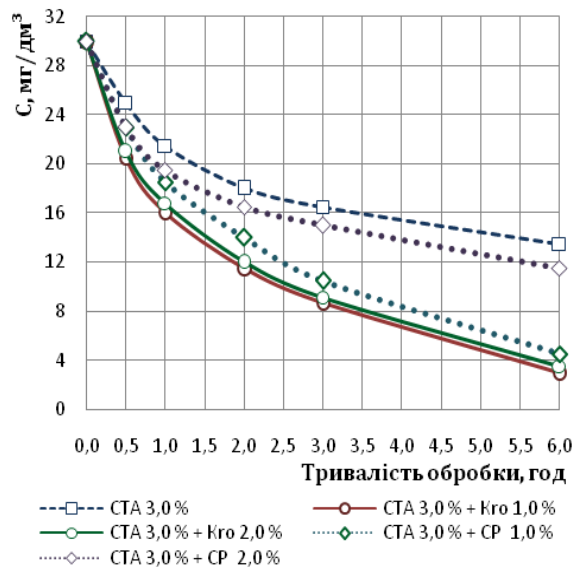


Рис. 2. Кінетика сорбції титанового дубителя у часі при витраті 3,0 %

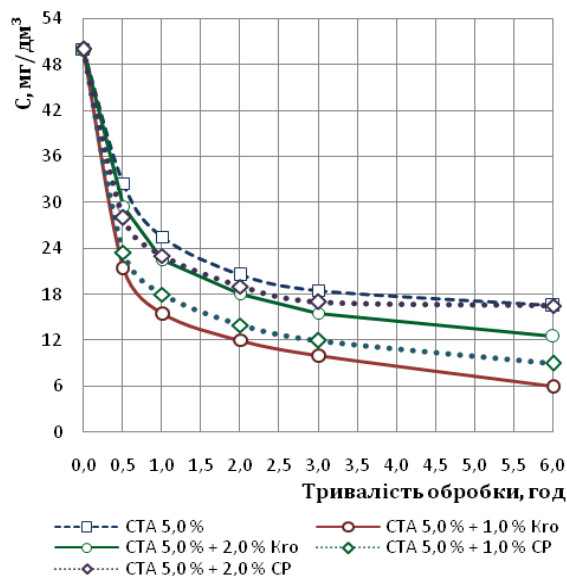


Рис. 3. Кінетика сорбції титанового дубителя у часі при витраті 5,0 %

Незалежно від витрати титанового дубителя найбільша сорбція спостерігається при витраті продукту *Kro* 1,0 % і 3,0 % дубителя, найменша – при витраті продукту *CP* 2,0 % і 5,0 % дубителя. Під час визначення коефіцієнту дифузії встановлено (табл. 1), що у всіх випадках обробка продуктом *Kro* прискорює проникнення титанового дубителя в драглі желатину. Для продукту *CP* прискорення проникнення сполук титану в драглі желатину має місце при низькій витраті полімеру (1,0 %), незалежно від витрати дубителя, а при високій витраті (2,0 %) полімеру – лише при витраті дубителя 1,0 %. Зі збільшенням тривалості обробки драглів желатину коефіцієнт дифузії зменшується. Виявлені закономірності можна пояснити утворенням малопроникної мембрани з продуктів взаємодії в системі «колаген-полімер-титановий дубитель», а також різницею у хімічній будові та розмірах частинок полімерних сполук: так, якщо для продукту *Kro* (похідної малеїнової кислоти) усереднений показник становить 17 нм, то для продукту *CP* (похідної акрилової кислоти) – 180 нм [8].

Таблиця 1

Вплив умов обробки на дифузію титанового дубителя в драглі желатину

Дослід	Витрата, %		Коефіцієнт дифузії, мм ² /год, через				
	полімер	дубитель	0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год	6,0 год
Продукт <i>Kro</i>							
1	1,0	1,0	45,0	24,2	15,6	6,2	3,4
2	1,0	3,0	58,2	31,3	17,0	7,1	1,3
3	1,0	5,0	24,5	12,0	7,5	4,4	2,3
4	2,0	1,0	55,4	30,6	16,9	6,9	3,7
5	2,0	3,0	39,9	24,3	13,1	6,5	1,4
6	2,0	5,0	25,9	12,6	8,3	5,1	2,5
Продукт <i>CP</i>							
7	1,0	1,0	48,9	27,4	16,6	6,9	3,6
8	1,0	3,0	55,4	31,6	16,5	6,9	1,4
9	1,0	5,0	26,8	12,8	8,3	4,9	2,4
10	2,0	1,0	45,1	24,9	16,2	6,2	3,3
11	2,0	3,0	32,9	14,2	8,9	4,9	1,2
12	2,0	5,0	19,9	10,3	7,3	4,1	2,1
Без використання полімерних сполук							
13к	–	1,0	45,0	24,2	15,6	6,2	3,4
14к	–	3,0	34,3	22,7	11,9	5,7	1,3
15к	–	5,0	24,5	12,0	7,3	4,4	2,3

Обробка желатину полімерними сполуками підвищує температуру плавлення його драглів лише на 2-5 °С, при цьому витрата полімеру на цей показник не впливає (табл. 2). При застосуванні сполук титану без попередньої полімерної обробки температура плавлення залежить від витрати дубителя: зі збільшенням цього чинника від 1,0 до 5,0 % зростає на 2,6-13,4 °С порівняно з вихідним желатином. Сумісне застосування полімерних і дубильних сполук ще більше підвищує цей показник: наприклад, при використанні продукту *Kro* і титанового дубителя – на 6,7-20,3 °С, продукту *CP* і дубителя – на 6,8-22,6 °С, при цьому зі збільшенням витрати дубителя температура плавлення зростає. Вищевказане зумовлено утворенням нових зв'язків внаслідок взаємодії застосованих матеріалів та білка в структурі желатину.

Таблиця 2

Вплив умов обробки на температуру плавлення

Дослід	Витрата, %			Температура плавлення, °С
	полімер		дубитель	
	продукт <i>Kro</i>	продукт <i>CP</i>		
1	2	3	4	5
1'	1,0	–	–	33,2
2'	2,0	–	–	33,4
3'	–	1,0	–	34,1
4'	–	2,0	–	35,7
5'	1,0	–	1,0	37,3
6'	1,0	–	3,0	47,6
7'	1,0	–	5,0	49,8
8'	2,0	–	1,0	38,5
9'	2,0	–	3,0	49,9
10'	2,0	–	5,0	50,9
11'	–	1,0	1,0	37,4
12'	–	1,0	3,0	48,8

13'	–	1,0	5,0	49,7
14'	–	2,0	1,0	44,1
15'	–	2,0	3,0	53,2
16'	–	2,0	5,0	52,0
17'	–	–	1,0	33,4
18'	–	–	3,0	42,9
19'	–	–	5,0	44,0
20'к	-	-	-	30,6

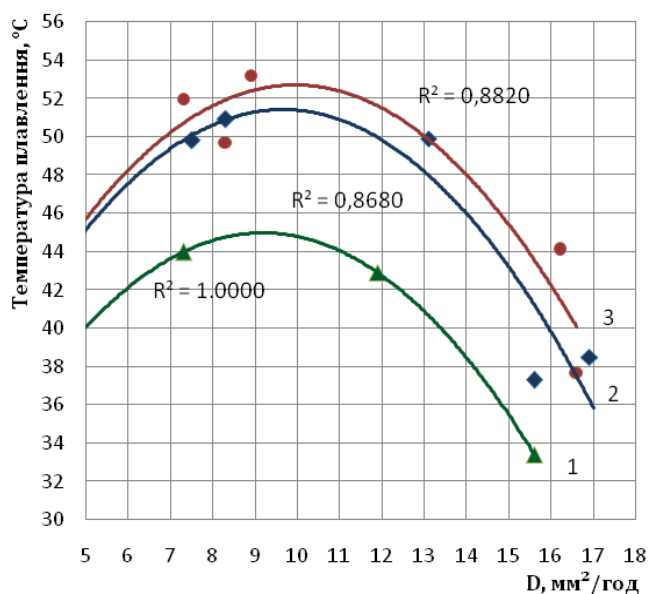


Рис. 4. Взаємозв'язок коефіцієнту дифузії і температури плавлення (тривалість обробки 2 год)

Оскільки під час дублення процеси дифузії та фіксації дубильних сполук невід'ємні один від одного, цікаво було виявити взаємозв'язок між цими процесами в досліджуваній системі. На основі графічної залежності, наведеної на рис. 4, встановлено ідентичний характер кривих, що описують залежність температури плавлення драглів желатину від коефіцієнту дифузії титанового дубителя. Застосування полімерної обробки та вид полімеру зумовлюють зсув кривої 3 (желатин + продукт *CP* + *СТА*) та кривої 2 (желатин + продукт *Kro* + *СТА*) відносно кривої 1 (желатин + *СТА*) у напрямі зростання температури плавлення. Наявність різних ділянок кривих можна пояснити, з одного боку, блокуванням активних груп білка полімерами, що сприяє більш повній дифузії та поступовій фіксації дубителя до моменту утворення мембрани з продуктів взаємодії (ділянка зростання), а з іншого – обмеженістю сорбції дубителя й насиченням активних центрів в структурі желатину (ділянка падіння).

Висновки. Досліджено процеси дифузії та взаємодії титанового дубителя у вигляді сульфатотитанілату амонію з колагеном на прикладі його моделі желатину. Експериментально підтверджено, що попередня обробка желатину полімерними сполуками – похідними малеїнової та акрилової кислот позитивно впливає на швидкість проникнення та фіксацію дубильних сполук титану в драглі желатину й залежить від виду полімеру і витрати застосованих матеріалів.

Виявлені закономірності зміни коефіцієнту дифузії дубителя і температури плавлення желатинових драглів зумовлені, вірогідно, блокуванням функціональних груп білка

полімерами й поступової взаємодії застосованих сполук між собою та з желатином до моменту утворення малопроникної мембрани з продуктів взаємодії, яка обмежує сорбцію дубителя, а також насиченням активних центрів в структурі желатину.

Менший розмір частинок та спорідненість до інших складових системи «желатин-полімер-титановий дубитель» продукту *Kro*, який є похідною малеїнової кислоти, зумовлює підвищення коефіцієнту дифузії на початку дослідження на 14,0-36,2 %, а температури плавлення желатину на 3,9 - 5,9 °С у разі застосування 1,0-2,0 % цього полімеру та 3,0-5,0 % сульфатотитанілату амонію порівняно з желатином, видубленим сполуками титану без використання полімерів. Застосування продукту *CP*, який є похідною акрилової кислоти, забезпечує підвищення коефіцієнту дифузії на 8,6-37,9 %, а температури плавлення желатину на 4,0-5,7 °С у разі застосування 1,0 % цього полімеру та 1,0-5,0 % сульфатотитанілату амонію порівняно з желатином, видубленим сполуками титану без використання полімерів.

Результати проведеного дослідження свідчать про реальну можливість процесу безхромового титанполімерного дублення, розробка та реалізація якого дозволить інтенсифікувати технологічний цикл при більш раціональному використанні матеріальних ресурсів.

Список використаної літератури

1. Михайлов А. Н. Химия дубящих вещества и процессов дубления / Михайлов А. Н. – М. : Гизлегпром, 1953. – 795 с.
2. Андреева О. А. Фізика та хімія протеїнів : Підручник. – К. : КНУТД, 2003. – 224 с.
3. Zhou J. Release of Chrome in Chrome Tanning and Post Tanning Processes / J. Zhou, S. X. Hu, Y. N. Wang // *JSLTC*. – 2012. – Vol. 4, No. 96. – P. 157-162.
4. Бардюкова Л. В. Исследование возможности применения оксазолидинов в кожевенном производстве : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. техн. наук : спец. 05.19.05 – Технология кожи и меха / Л. В. Бардюкова. – М., 2000. – 27 с.
5. Черкашин И. В. Свойства и применение нового комбинированного дубителя в производстве кожи / И. В. Черкашин, В. И. Чурсин // *Кож.-обув. пром-сть*. – 2012. – № 4. – С. 23-26.
6. Кленовская Н. В. Альтернативный метод дубления кож для верха обуви / Н. В. Кленовская, В. Г. Богомоллов, М. В. Баяндин // *Кож.-обув. пром-сть*. – 2013. – № 2. – С. 28-31.
7. Candas A. Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers / A. Candas, A. Zengin, M. Crudu, S. S. Maier and others // *Ecology*. – 2012. – Vol. 21, No. 82. – P. 17-25.
8. Майстренко Л. А. Розробка технологій виробництва шкіри з використанням полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот : автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.18.18 – Технологія взуття, шкіряних виробів та хутра / Л. А. Майстренко. – Київ, 2013. – 24 с.
9. Nikonova A. Application of advanced polymeric compounds for development of leather production [Електронний ресурс] / A. Nikonova, O. Andreyeva, L. Maistrenko // *IOP Conf. Series : Materials and engineering*. – 2016. – Vol. 111, No. 1. – P. 1-6. – Режим доступу до журн. : <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/111/1/012024?fromSearchPage=true>
10. Желатин. Технические условия : ГОСТ 23058-78 – [Введ. 1991-07-01]. – М. : Изд-во стандартов, 1990. – 14 с.
11. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова. – М. : Легк. индустрия, 1980. – 232 с.

12. Метелкин А. И. Титановое дубление / А. И. Метелкин, Н. Т. Русакова. – М. : Легк. индустрия, 1980. – 152 с.
13. Справочник кожевника : (Отделка. Контроль производства) : справочное издание / [под ред. Н. А. Балберовой]. – М. : Легпромбытиздат, 1987. – 256 с.
14. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. – М. : Легк. индустрия, 1971. – 528 с.
15. Баблюян О. О. Производство клея и желатина на кожевенных заводах / О. О. Баблюян, Д. П. Радкевич, Н. А. Тимохин. – М. : Легк. индустрия, 1972. – 174 с.

МОДЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ «КОЛЛАГЕН-ПОЛИМЕР-ТИТАНОВЫЙ ДУБИТЕЛЬ»

НИКОНОВА А. В., АНДРЕЕВА О. А., МАЙСТРЕНКО Л. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследование процессов диффузии и взаимодействия титанового дубителя в студнях желатина, обработанных полимерными соединениями – производными малеиновой и акриловой кислот.

Методика. Используются методы теории процесса дубления и исследования коллагена как основной составляющей дермы.

Результаты. Определены коэффициент диффузии дубителя и температура плавления студней желатина в присутствии полимерных соединений.

Научная новизна. Установлены особенности процессов диффузии и взаимодействия в системе «коллаген-полимер-титановый дубитель» в зависимости от вида и расхода применяемых материалов.

Практическая значимость. Результаты проведенного исследования обосновывают возможность процесса дубления соединениями титана в присутствии производных малеиновой и акриловой кислот.

Ключевые слова: *коллаген, студни желатина, титановый дубитель, полимерные соединения, диффузия, взаимодействие.*

INVESTIGATION OF MODEL SYSTEM «COLLAGEN-POLYMERIC-TITANIUM TANNING AGENT»

NIKONOVA A. V., ANDREYEVA O. A., MAISTRENKO L. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Investigation of diffusion processes and the interaction of titanium tanning agent inside to gelatin gels, that have been treated by polymeric compounds derivatives of maleic and acrylic acids.

Methodology. The methods of theory of the tanning process and investigations of collagen as essential component of derma were used.

Findings. A diffusion coefficient of tanning agent and a melting temperature of gelatin gels were determined when the polymeric compounds are present.

Originality. It was found that the features of processes of diffusion and interactions in the system «collagen-polymeric-titanium tanning agent» depends on the type and consumption of used materials.

Practical value. The results of carried research substantiates the possibility of tanning process with titanium compounds when derivatives of maleic and acrylic acids are present.

Keywords: *collagen, gelatin gels, titanium tanning agent, polymeric compounds, diffusion, interaction.*