

УДК 675.017.63

ВПЛИВ РЕЖИМУ ОБРОБКИ ТКАНИНИ ШКУРКИ КРОЛЯ ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНОЮ ВОДОЮ НА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ДЕРМИ

Г. В. САВЧЕНКО, Б. М. ЗЛОТЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

А. А. ГОРБАЧОВ

ТОВ «ГВП – Хімматеріали»

У статті представлено узагальнені результати по впливу режимів виготовлення шкурок кроля на їх релаксаційно-деформаційні характеристики. Було встановлено, що згадані характеристики корелюють як з хвилями спектру дерми, так і з основними показниками шкірної тканини хутрових шкурок кроля

Однією із найбільш розповсюджених форм дослідження полімерних матеріалів є їх фізико-механічні випробовування, оскільки показники фізико-механічних властивостей широко використовуються в легкій промисловості для оцінки якості готових виробів. Значний науковий і практичний інтерес представляють дослідження релаксаційно-деформаційних характеристик матеріалів. Результати таких експериментів дозволяють протягом одного досліду одночасно фіксувати наступні кінетичні криві [1]: криву розвитку та релаксації деформації в зразку, зміни його лінійних розмірів та вологовмісту.

Постановка завдання

Вивчити вплив водного середовища різного походження (електроактивованого та не активованого) на структуру дерми кроля. Встановити взаємозалежність між фізико-механічними характеристиками шкірної тканини та її основними хімічними показниками на основі аналізу випромінювання ІЧ-спектрів шкурок кроля.

Об'єкти та методи досліджень

Об'єктом дослідження обрано шкурки кроля, що різняться між собою способом їх виготовлення. Так, для виготовлення шкурок на усіх етапах технологічного циклу використовували електроактивовані водні середовища. Для контролю вихідних показників дерми та їх порівняння використовували шкірки, вичинені за типовою технологією.

Дослідження структурних властивостей дерми кроля проводились згідно з відомою методикою визначення релаксаційно-деформаційних характеристик [2]. Зміна структури та хімічного складу колагену дерми кроля оцінювалась за результатами проведення ІЧ-спектроскопії (спектрометр TENSOR фірми «Bruker») [3].

Результати та їх обговорення

Довжина хвилі 1663 см^{-1} відповідає карбонільним групам, що зумовлено присутністю їх в білках та жируючих речовинах у вигляді тригліцеридів. Між тим, ця хвиля характерна для коливань N-H груп білка, які в спектрі можуть проявлятися внаслідок перетворення загальної перебудови структури білка (рис. 1). Відбиток перебудови (деформація під навантаженням) на коливаннях груп N-H та C=O, що відповідає моделі зміни деформації розтягу під навантаженням і після його зняття, дозволяє стверджувати про повною мірою коректність фізичної моделі [4].

В католіті переважають негативні групи OH^- , які входять в комплексну сферу хрому, внаслідок чого можуть утворюватись частинки дубителя з нейтральним чи з від'ємним зарядом. Останній найбільш вірогідний при використанні католіту під час дублення. Тому від'ємно заряджена молекула хрому взаємодіє з позитивно зарядженою аміногрупою NH_2^+ , що призводить до часткової нейтралізації від'ємно зарядженого хромового комплексу, звільняючи координаційний центр в хромі для взаємодії інших груп, що мають властивість входити в комплексну сферу атомів хрому. В обох випадках уможлиблюється поява термостійких зв'язків, які й забезпечують ефект дублення (підвищення температури зварювання). В присутності трьохвалентного хрому в середовищі, сильно насиченому киснем (у вигляді іонів OH^-), уможлиблюються процеси окислення вуглеводнів з утворенням альдегідів, які утворюють термостійкі зв'язки, що при температурі в водному середовищі вище 65°C руйнуються, а при зниженні температури нижче вказаного рівня відновлюються. Про появу таких зв'язків свідчить наявність груп C-O-C при частоті хвилі 1166 cm^{-1} , 1036 cm^{-1} та 1084 cm^{-1} , які є наслідком взаємодії диальдегідних сполук з білком. Частоту хвилі 1036 cm^{-1} можна частково віднести до спиртової групи OH (рис. 2, 3). Якщо уявити, що групи OH та C-O-C мають велику спорідненість до утворення комплексних сполук, то можна стверджувати, що цей ефект (відновлення зразка після зварювання при охолодженні) обумовлює зворотність вищевказаної реакції [5].

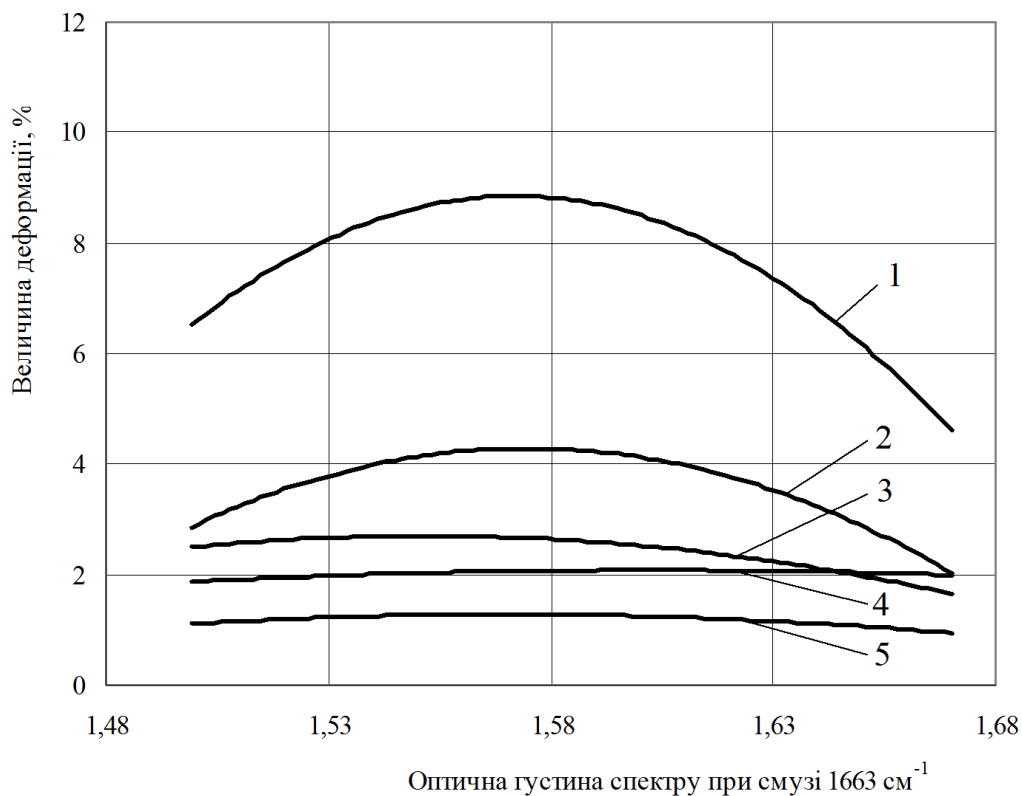


Рис. 1. Взаємозв'язок між карбонільною групою у пептидному зв'язку та складовими деформациями, %:

$$1 - \epsilon_{\text{пов}}, R^2=0,8883; \quad 2 - \epsilon_{\text{пл}}, R^2=0,5975; \quad 3 - \epsilon_{\text{пр}}, R^2=0,8196; \quad 4 - \epsilon_0, R^2=0,1341; \quad 5 - \epsilon_{\text{ел}}, R^2=0,7061$$

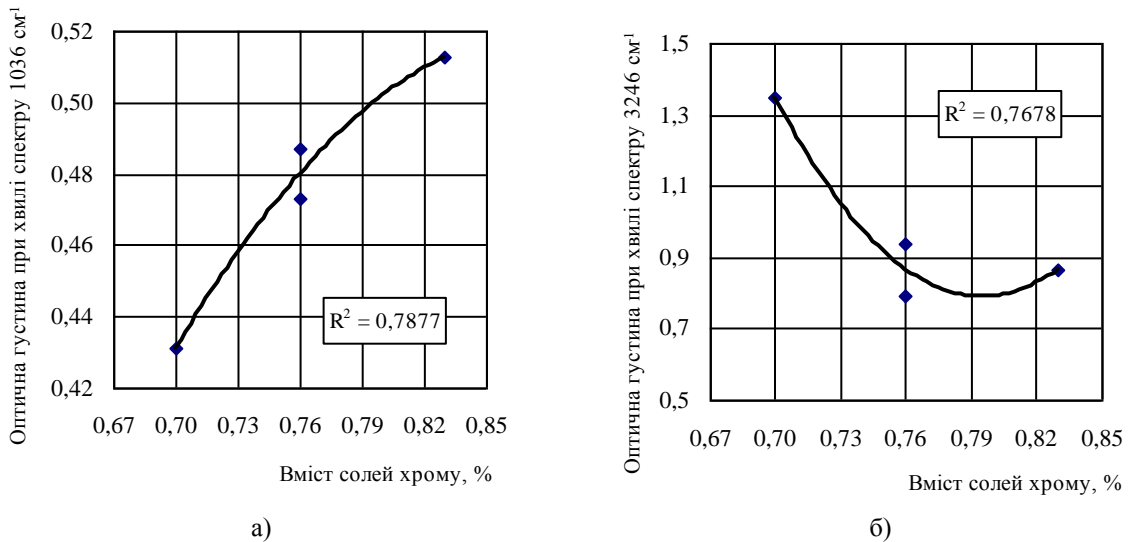


Рис. 2. Взаємозв'язок між оптичною густиною при хвилях спектру 1036 см⁻¹ (а) та 3246 см⁻¹ (б) та вмістом солей хрому в дермі шкіри

При входженні в комплексну сферу хрому кисневмісних груп більше, ніж міститься сульфатогруп, проявляється транс-ефект, внаслідок якого сульфатогрупи значною мірою виходять з комплексу, а їх місце займають незаряджені кисневі групи, які притаманні білку, в тому числі й групи NH. Утворені таким чином зразки збільшують вміст солей хрому в дермі (рис. 4).

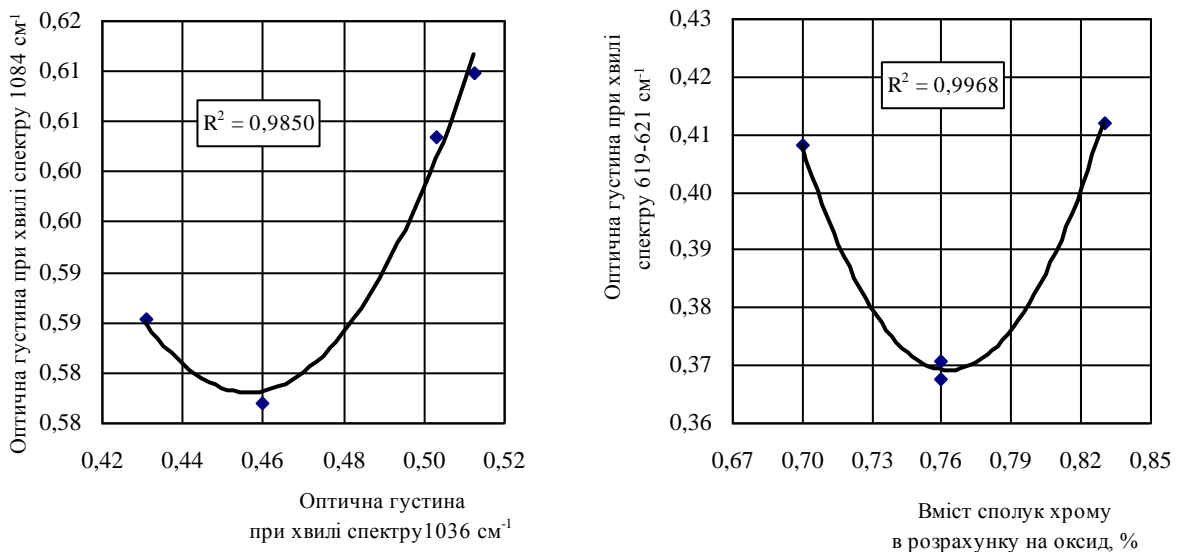


Рис. 3. Взаємозв'язок між оптичною густиною при хвилях спектру 1084 см⁻¹ та 1036 см⁻¹

Рис. 4. Вплив вмісту хрому на оптичну густину в діапазоні довжин хвиль спектру 619-621 см⁻¹, характерному для групи SO₄²⁻ в комплексі хрому

Амід III значною мірою пов'язаний з групою C=C (довжина хвилі спектру 1240 см⁻¹), яка належить амінокислотним залишкам тирозину (*тир*) та фенілаланіну (*фен*). Кількість їх в колагені дерми не значна, але в присутності аноліта вплив на величини складових деформації

проявляється значною мірою (рис. 5). Це пов'язано з тим, що спряжені зв'язки забезпечують наявність ароматичних кілець в бензолі, які не взаємодіють одне з одним вздовж ланцюга молекули білка, тобто відштовхують ділянки ланцюга, що і забезпечує вплив на величину деформаційних складових.

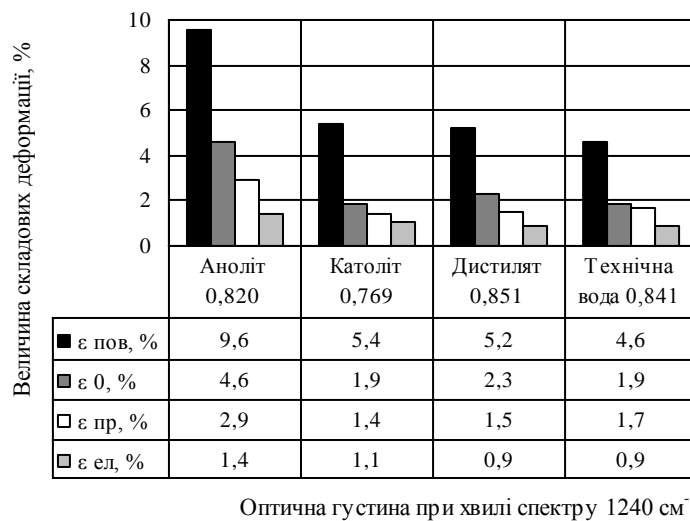


Рис. 5. Взаємозв'язок між оптичною густиною при довжині хвилі спектру 1240 см⁻¹ та складовими деформації

Жир, що проник в товщу дерми, характеризується наступними довжинами хвиль спектру: 3070 см⁻¹, 2926 см⁻¹, 2855 см⁻¹, 1410 см⁻¹. Довжина хвилі 3070 см⁻¹ характеризує групу СН в бензолному кільці (рис. 6) і має найбільший коефіцієнт кореляційного відношення (R²=0,98). Найменший коефіцієнт кореляційного відношення відповідає довжині хвилі 2855 см⁻¹ (R²=0,29), тому цю залежність ми не враховуємо. Враховуючи кореляційні співвідношення, можна стверджувати, що згадані довжини хвиль корелюють з вмістом жиру в дермі шкіри.

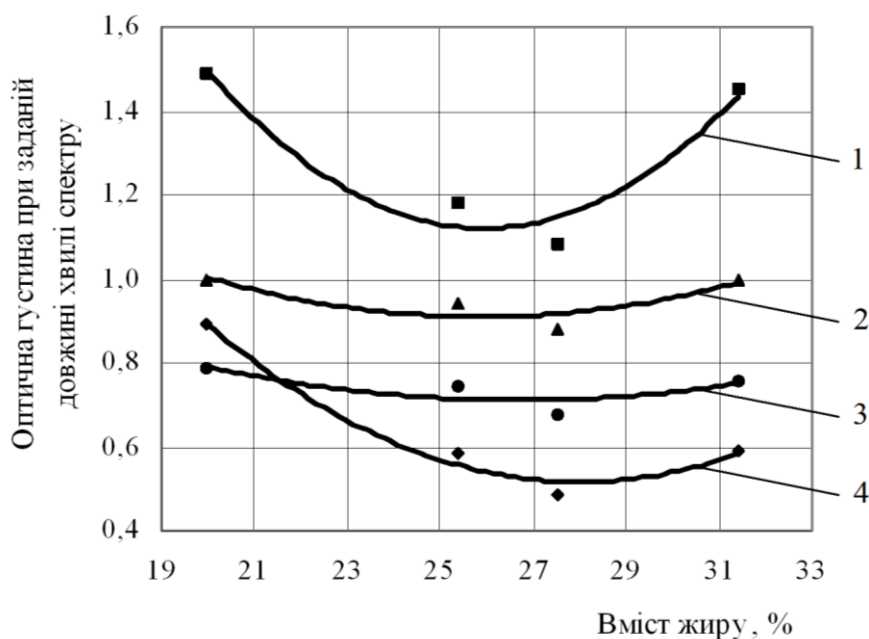


Рис. 6. Взаємозалежність оптичної густини хвиль спектру (довжина хвиль спектру: 1 – 2926 см⁻¹, 2 – 2855 см⁻¹, 3 – 1410 см⁻¹, 4 – 3070 см⁻¹) від вмісту жиру в дермі шкірки

Дані таблиці свідчать про те, що активні групи білка та компонентів шкірної тканини впливають на пружну складову деформації $\epsilon_{пр}$. Найбільший вплив на згадану складову деформації мають показники: вміст хрому, формування об'єму дерми, комплексна сфера, яка введена в систему у вигляді сульфату хрому, здатна заміщуватись незарядженими групами NH та C-O-C.

Таблиця. Коефіцієнти кореляції взаємозв'язку релаксаційно-деформаційних характеристик з режимами обробки показників готових шкурок та хвилями спектру дерми

Показники	Складові деформації					
	ϵ_0 , %	$\epsilon_{пов}$, %	$\epsilon_{пр}$, %	$\epsilon_{ел}$, %	$\epsilon_{пл}$, %	
Вміст солей хрому в розрахунку на оксид, %	–	0,80	0,96	0,80	0,71	
Вміст жиру на 0% вологи, %	–	0,60	0,85	0,61	–	
Електропровідність води	0,97	0,79	0,52	0,78	0,86	
Формування об'єму дерми, см ³ (в розрахунку на 100 г білка)	0,61	0,82	0,92	0,89	0,71	
Довжина хвилі спектру (хвильовий номер), см ⁻¹	3410	–	–	0,75	–	
	3246	–	–	0,69	–	
	3070	–	0,65	0,88	0,65	
	1663	–	–	0,66	–	
	1240	–	–	0,79	–	
	1166	–	–	0,67	–	
	1084	0,99	0,95	0,79	0,95	0,98
	621–619	–	0,84	0,98	0,84	0,77

Як видно з таблиці, найбільший вплив на миттєву складову деформації ϵ_0 проявляється внаслідок водного середовища зі змінним значенням електропровідності, яка забезпечує утворення кисневмісних (ефірних, альдегідних, кетонних, спиртових) груп. Також спостерігається вплив вищезгаданих груп на повну $\epsilon_{пов}$, еластичну $\epsilon_{ел}$ та пластичну $\epsilon_{пл}$ складові деформації.

Слід відмітити, що до значимих функціональних груп, які повною мірою впливають на пружну $\epsilon_{пр}$ складову деформації, належать функціональні групи, виявлені при спектральному аналізі шкірної тканини (аміногрупа N-H, гідроксильна група OH, вуглевод в ароматичному кільці C-H, C=C, карбонільна група C=O, амід III, олігоєфір C-O-C, комплексна сфера металу Me-OH, сульфатогрупа в комплексній сфері металу SO₄²⁻). Деякі з приведених групи частковою мірою впливають на повну $\epsilon_{пов}$, та еластичну $\epsilon_{ел}$ складові деформації (див. табл.).

Угрупування у вигляді асоціатів складаються з 16–980 молекул води [6]. Можна припустити, що низькомолекулярні асоціати проникають більш глибоко в колаген дерми, а високомолекулярні зосереджуються більшою мірою на поверхні дерми.

В дослідженнях виявлено більш глибоке перетворення активних груп білка, включаючи пептидні групи. На основі цього можна стверджувати, що кількість високомолекулярних асоціатів води в умовах експерименту (в аноліті і католіті) була не значна, але найбільша деформація виявляється при використанні аноліту (рис. 5). Це вказує на те, що структурні елементи в дермі у присутності аноліту найбільш рухомі після сушіння жированої шкурки, в результаті чого уможливується зменшення взаємодії між волокнами при навантаженні, що відповідає найбільшій пружності шкурки. Це демонструє

модель [2], яка відображає значну взаємодію волокон колагену при паралельно пластичній та пружній деформаціях. За кожну з них відповідає спіральна структура білка (пружна деформація – зворотна) та частини структури, що знаходяться у вільному русі. Така взаємодія може бути можливою, коли зв'язки між спіралями мають практично однакову довжину. Наявність зв'язку між спіральною та не спіральною структурою білка забезпечує зворотність деформації після зняття навантаження, внаслідок якої структура певною мірою відновлюється. Про наявність таких зв'язків можна стверджувати на підставі наступного. З одного боку, після зварювання дерми при високій температурі та при подальшому пониженні температури спостерігається відновлення її структури, а з іншого боку, – при звичайній температурі характерна зворотна деформація після зняття навантаження, що найбільш характерно при заміні сульфатогруп в комплексах хромового дубителя з коефіцієнтом кореляції $R=0,98$ (табл. 1). Але в інтервалі коефіцієнтів кореляції 0,75–0,88 це можна стверджувати і про групи N-H, OH, C-H ароматичне кільце, амід III, C=C, C-O-C, для яких характерні водневі зв'язки. В цілому ця інформація ілюструє певною мірою існуючі уявлення про утворення готової шкіри в технологічних процесах її виготовлення.

Висновки

В умовах використання аноліта гарантується забезпечення достатньої пружної деформації при незначних навантаженнях, яка після зняття навантаження значною мірою відновлюється, що важливо в технологічних процесах виготовлення взуття та для забезпечення його комфортності при експлуатації.

Використання аноліту у шкіряно-хутровому виробництві уможливило досягнення необхідних показників готової шкіри для взуття підвищеної комфортності. Властивості готової шкіри забезпечують значну деформацію при невеликих навантаженнях, після зняття якого залишкова деформація є незначною (не більше 2–5 %).

ЛІТЕРАТУРА

1. Луцьк Р. В., Ментковский Ю. Л., Холод В. П. Взаимосвязь деформационно-релаксационных и тепломасообменных процессов. – К.: Вища школа, –1992. – 183 с.
2. Луцьк Р. В. Разработка методов оценки, изучение и анализ взаимосвязи тепломасообменных и физико-механических свойств материалов, применяемых в легкой промышленности: Автореф. докт. дис. – К.: 1987. – 540 с.
3. Савченко Г. В., Цимбаленко О. П., Горбачов А. А. Вплив електроактивованої води на спектральні характеристики шкірної тканини шкур кроля // Вісник КНУТД. – 2010. – № 6. – с. 73–76.
4. Савченко Г. В., Злотенко Б. М., Матвієнко О. А. Математична модель процесу формування верху взуття // Вісник КНУТД. – 2010. – № 5 (т. 1). – с. 151–157.
5. Орлова О. Д. Розробка нового асортименту шкір з урахуванням аніонно-катіонного балансу в оздоблювальних композиціях: Автореф. дис. ... к.т.н.: 05.19.05. – К.: – 2001. – 18 с.
6. Некрасов Б. В. Основы общей химии. Изд. 3-е, испр. и доп. – Т. 2. – М.: Химия, – 1973. – 688 с.

Надійшла 23.12.2010