

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по композиционным материалам. – М.: «Машиностроение» Т.1. Под редакцией Любина Дж. 1988.
2. Асланова М.С. Стекланные волокна. – М.: «Химия», –1979. – 255с.

Надійшла 02.04.2009

УДК 675.026.2

**СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ДЕРМИ В ПРОЦЕСІ ФОРМУВАННЯ ШКІРИ З
ВИКОРИСТАННЯМ ВИСОКОДИСПЕРСНИХ МІНЕРАЛЬНИХ
НАПОВНЮВАЧІВ**

О.Р. МОКРОУСОВА, А.Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

У роботі досліджено вплив високодисперсних мінеральних наповнювачів на формування колагенової структури дерми. В результаті проведеного комплексного вивчення встановлено залежність структуроутворення дерми від виду мінерального наповнювача, характеру розподілення та взаємодії з елементами колагенової структури

Хімічні та фізико-хімічні процеси, що відбуваються в дермі, супроводжуються зміною складу та внутрішньої структури шкіряної сировини. Отримання шкір високої якості визначається ефективним постадійним формуванням колагенової структури дерми на різних технологічних етапах. Під час переробки шкіряної сировини у шкіру відбуваються глибокі міжмолекулярні та внутрішньоструктурні зміни колагену. Введення в дерму хімічних речовин та їх взаємодія з колагеном сприяє виробництву шкір з заданими властивостями. При цьому, якщо відмочувально-зольні процеси направлені, переважно, на диспергування колагенової структури дерми та видалення неколагенових білкових речовин, а при дубленні відбувається фіксація отриманої мікро- та макроструктури, то завершальне формування об'єму дерми досягається післядубильними процесами. Саме під час додублювання-наповнювання, фарбування та жирування закладаються необхідні експлуатаційні й гігієнічні властивості готових шкір.

Технологічні рішення післядубильних обробок, в основному, залежать від виду та якості сировини. Під час переробки шкіряної сировини низької якості, що має нещільну структуру, пошкодження лицьового шару та сильно помітну неоднорідність структури за топографічними ділянками, післядубильне формування дерми визначається саме процесами додублювання-наповнювання. Ці процеси сприяють регулюванню деформаційних та фізико-механічних властивостей, підвищенню гігієнічних показників готових шкір, вирівнюванню їх товщини та щільності. Дія різнофункціональних додублювально-наповнювальних матеріалів направлена, переважно, на вирівнювання властивостей шкіри та її поверхні по топографічним ділянкам та отримання високого формування об'єму дерми. Для досягання позитивного результату використовують комплексне наповнювання-додублювання розчинами і дисперсіями полімерів, синтетичними й рослинними

дубителями, аміно- та дициандіамідними смолами, тощо [1–3]. В даному випадку загальна витрата додублювально-наповнювальних матеріалів складає 18–20% від кількості струганого напівфабрикату в перерахунку на активно діючу речовину, що зумовлено необхідністю створення високосформованої структури дерми з достатніми гігієнічними та експлуатаційними показниками. Недоліком такого комплексного застосування є нераціональне використання хімічних матеріалів та передумови забруднення навколишнього середовища.

В зв'язку з цим, представляє інтерес використання для якісного формування об'єму дерми високодисперсних мінеральних наповнювачів [4–6]. Висока сорбційна поверхня та спорідненість до колагенової структури яких, за умови модифікації дисперсій мінеральних наповнювачів, здатна запобігати склеюванню структурних елементів дерми після наповнювання полімерними матеріалами та підвищувати формування периферійних ділянок шкіри за рахунок зменшення міжструктурного простору.

Об'єкт та методи досліджень

Об'єктом є дослідження структури шкіри, наповненої з використанням модифікованих високодисперсних алюмосилікатних мінералів. Предмет дослідження – модифіковані бентонітові та каолінові глини України, як високодисперсні мінеральні наповнювачі дерми шкіри.

Для виконання досліджень було використано струганий напівфабрикат хромового методу дублення товщиною 1,5–1,6 мм, отриманий з сировини великої рогатої худоби, а саме бичини легкої, за діючою методикою ЗАТ «Чинбар». У післядубильних процесах використовували хромовий дубитель для додублювання напівфабрикату, акриловий наповнювач Tergotan PMB («Clariant», Польща), рослинний дубитель квебрахо, мінеральні наповнювачі, жирувальний матеріал Provol BA («Zschimmer & Schwarz GMBH & Co», Німеччина) та алюмокалієві галуни як фіксуєча обробка.

Для дослідних обробок як мінеральні наповнювачі використовували модифіковані дисперсії бентоніту (Дашуковське родовище Черкаської області, Україна) та каоліну (Глуховецьке родовище, Україна) – дослід 1 і 2 відповідно. Модифікацію мінералів виконували поліфосфатними сполуками натрію з метою максимального диспергування агрегатів дисперсій, гідрофілізації та активізації поверхні їх частинок для підвищення спорідненості до колагенової структури дерми. Для цього у водну дисперсію мінералів концентрацією 60 г/л при постійному перемішуванні на механічні мішалці (1500 хв⁻¹) вводили розчин поліфосфату натрію у кількості 10% від маси сухого мінералу. Перемішування продовжували 1 год, після чого модифіковану дисперсію обробляли ультразвуком з частотою 22 кГц і потужністю 40 Вт за температури 50°C протягом 20 хв. Отримані дисперсії вводили в робочу наповнювальну рідину в кількості 3% від маси струганого напівфабрикату в перерахунку на сухий мінерал після обробки напівфабрикату акриловим наповнювачем та рослинним дубителем. Обробку продовжували 40 хв, далі виконували фіксацію мінеральних сполук у дерми алюмокалієвими галунами у кількості 1,5% від маси струганого напівфабрикату.

Для порівняльного аналізу формуючої здатності високодисперсних мінеральних наповнювачів як контроль використовували зразок хромового напівфабрикату, оброблений за вищевказаною схемою без використання мінерального наповнювача (контроль 1) та з використанням мінерального наповнювача Tanikog FTG («Clariant», Польща) у кількості 3% від маси струганого напівфабрикату (контроль 2).

Після наповнювальних процесів зразки прожировуються, промиваються, висушуються, звожуються, піддаються витягуванню та досушуються до вологості за стандартом.

Для структурних досліджень отриманих контрольних та дослідних шкір використовували растровий електронний мікроскоп РЕММА-102 (виробник ЗАТ «Селмі» м. Суми). Зниження ефекту підзарядки зразків електронним пучком прискорювача досягали при напрузі 2,65 кВ [7]. Товщина поперечного зрізу зразків шкір складала 1 мм. Зразки для досліджень закріплювали на предметному столику електропровідним клеєм. Для попередження появи на поверхні зразків електричного розряду під час електронного опромінювання, в камері ВУП-5М напиляли шар срібла товщиною 3–5 нм.

Розподіл числа частинок за їх розмірами визначали за допомогою лазерного кореляційного спектрометра “ZetaSizer-3” (Malvern Instrument), який обладнано корелятором Multi Computing Correlator type 7032 CE. Для досліду дисперсію мінералу в оптичній скляній кюветі діаметром 10 мм поміщали в термостатичну лунку лазерного спектрометра. Регістрацію та статичну обробку розсіяного від дисперсії випромінювання гелій-неонового лазера ЛГ-111 потужністю 25 мВт та довжиною хвилі 633 нм виконували впродовж 60–180 с. Отриману автокореляційну функцію обробляли за допомогою комп’ютерної програми PCS-Size mode v 1.61, що дозволило розрахувати розподіл частинок дисперсії за розмірами.

Для визначення рівномірності розподілення мінерального наповнювача в структурі дерми виконували дослідження якісного і кількісного хімічного складу шкіри у лицьовому, середньому та бахтармяному шарах на енерго-дисперсійному аналізаторі за допомогою рентгенівського напівпровідникового детектора за прискореного напруження 20 кВ, збільшенні $\times 1000$ разів та тривалості накопичення спектра 500 с. Для розрахунку масових концентрацій хімічних елементів в структурі дерми використовували метод ZAF-поправок та набір еталонних зразків [7, 8].

Для визначення формуючих властивостей наповнювачів готові шкіри стандартизували за нормальних умов (відносна вологість $65\pm 5\%$, температура повітря $20\pm 2^\circ\text{C}$). Випробування виконували відповідно до методик [9].

Постановка завдання

Мета роботи полягала у визначенні структурних особливостей дерми, наповненої вискодисперсними алюмосилікатними мінералами з підвищеними технологічними властивостями.

Результати та їх обговорення

Електронно-мікроскопічні дослідження лицьової поверхні та поперечного зрізу дослідних і контрольних шкір (рис. 1,2) дозволили встановити та проаналізувати особливості формування об’єму дерми. Представлені електронно-мікроскопічні зображення показують стан лицьового шару готових шкір при збільшенні в 500 разів. Лицьова поверхня контрольних зразків, що наповнені без використання мінерального наповнювача (рис. 1. а), характеризується підвищеною щільністю елементів структури. Спостерігається часткове порушення однорідності верхнього шару, що обумовлює низьку якість лицьової поверхні готової шкіри.

В разі наповнювання модифікованою дисперсією каоліну (рис. 1, б), лицьова поверхня шкіри характеризується нашаруванням мінерального наповнювача, спостерігається дефектність шару висушеного каоліну, що в подальшому може негативно вплинути на адгезію покриття до такої шкіри.

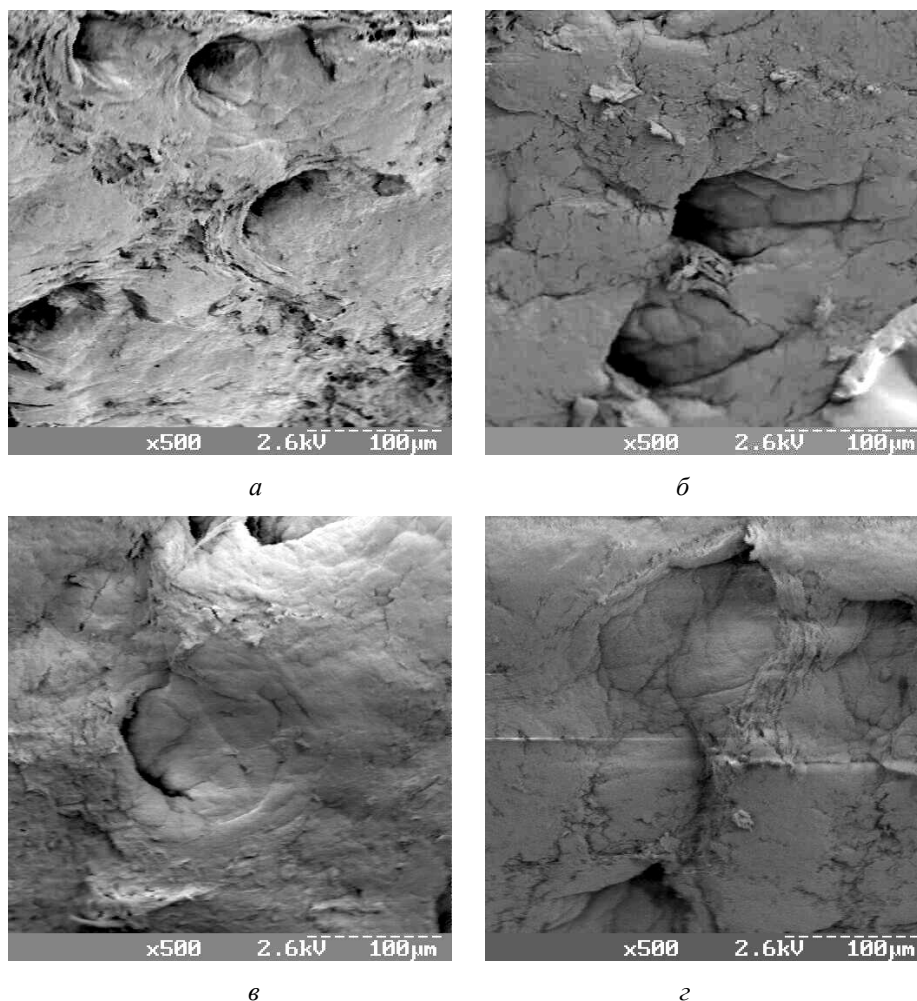


Рис. 1. Електронно-мікроскопічні зображення лицьової поверхні зразків готової шкіри, наповненої без використання мінерального наповнювача (а), з використанням модифікованої дисперсії каоліну (б), бентоніту (в) та Tanikor FTG (г)

В результаті використання для наповнювання дисперсії бентоніту (рис. 1в), лицьова поверхня зразків в цьому випадку суттєво відрізняється і характеризується об'ємністю та рівномірністю розташування наповнювача. Органолептично лицьова поверхня даних зразків приємна на дотик, має хороший гриф. Структурні зміни стану лицьової поверхні відбуваються в результаті дифузії частинок бентонітової дисперсії та їх сорбції в зовнішніх шарах дерми, що ущільнює сосочковий шар та покращує якість готової шкіри. При цьому не відбувається нашарування на лицьовій поверхні мінерального наповнювача, що не буде знижувати якість покривного оздоблення шкіри. Це пов'язано з більш високим ступенем дисперсності та нанорозмірністю частинок модифікованого бентоніту, що сприяє їх орієнтації при відкладанні в процесі наповнювання (табл. 1).

Таблиця 1. Розмірність частинок модифікованих мінеральних дисперсій

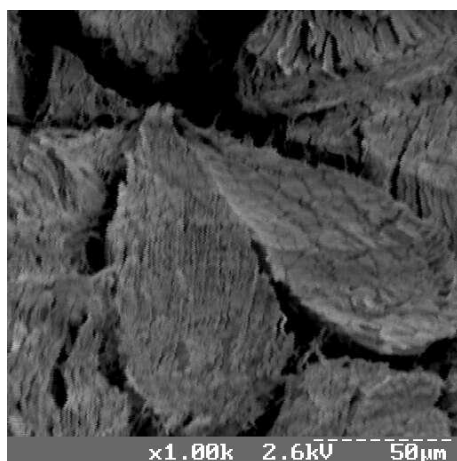
Високодисперсний мінерал	Стан мінеральної дисперсії	Характер розподілення частинок за розмірами		
		Полімодальний		
		$(D_{cp})_1$, нм	$(D_{cp})_2$, нм	$(D_{cp})_3$, нм
Бентоніт Черкаський	після перемішування	53,8	472	-
	після відстоювання (72 год)	51,4	-	осад
Каолін Глуховецький	після перемішування	88-167	425-521	924,4
	після відстоювання (72 год)	66-82	387,5	осад

Як видно з наведених даних розподілення частинок в мінеральних дисперсіях носить полімодальний характер, що вказує на присутність як одиничних кінетичних одиниць, так і їх агрегатів – двійників, трійників тощо. При чому розмір елементарних частинок бентонітової дисперсії (53,8 нм) практично в 1,5–3 рази менший порівняно з каоліновою дисперсією, що вказує на крашу дезагрегацію мінералу в результаті модифікації та ґрунтується на рівні досконалості його кристалічної структури. Розмірність мікроагрегатів в бентонітовій (472 нм) та каоліновій (425–521 нм) дисперсіях майже ідентична, але для останньої мінеральної дисперсії характерна також присутність більш розмірних агрегатів (924,4 нм). В подальшому дослідженні це може пояснити ефективність формування структури дерми під час наповнювання її різноструктурними мінеральними дисперсіями.

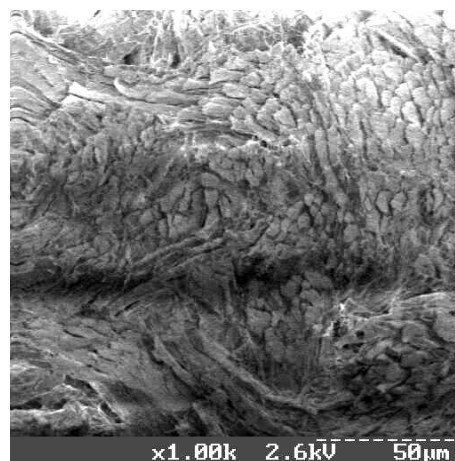
Аналогічний характер структури поверхні сосочкового шару спостерігається і в разі використання для наповнювання напівфабрикату імпортного наповнювача Tanikor FTG (рис. 1г).

Електронно-мікроскопічні зображення стану внутрішньої структури дерми готових шкір (рис. 2) показують, що відсутність мінерального наповнювача для зразків контролю 1 не сприяє достатньому формуванню об'єму дерми. Колагенові волокна щільно упаковані (рис. 2. а) в пучки і не спостерігається їх розділення на окремі структурні елементи. При цьому міжструктурні проміжки достатньо великі. Ймовірно, під час подублювання напівфабрикату хромовим та рослинним дубителями переважає фіксація мікро- і макроструктури дерми і відсутнє її диспергування, а застосування акрилового наповнювача обумовлює додаткове склеювання зафіксованих елементів колагенової структури. В результаті отримані шкіри характеризуються жорсткою структурою, що впливає на об'ємний вихід та вихід шкіри за площею (табл. 2).

При застосуванні для наповнювання дисперсії каоліну (рис. 2, б) можна спостерігати розділення пучків колагенових волокон на окремі волокна, але при цьому слід відмітити щільне їх упакування за рахунок повного заповнення частинками дисперсії міжструктурних проміжків. В кінцевому результаті готова шкіра характеризується високою наповненістю та щільною структурою, що підтверджується зростанням виходу шкір за товщиною до 99,2% (табл. 2).



а



б

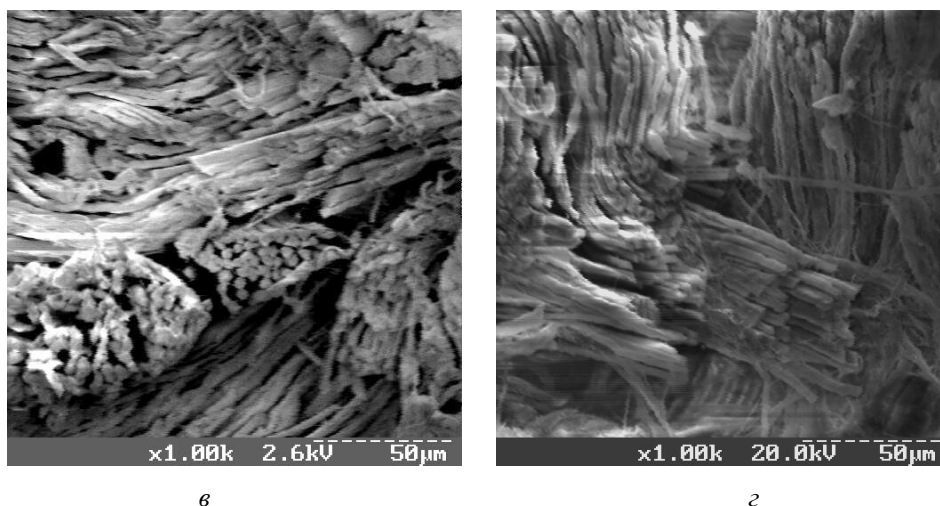


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення поперечного зрізу зразків готової шкіри, наповненої без використання мінерального наповнювача (а), з використанням модифікованої дисперсії каоліну (б), бентоніту (в) та Tanikor FTG (г)

Характер структурних змін при використанні для наповнювання дисперсії бентоніту (рис. 2в) та мінерального наповнювача Tanikor FTG (рис. 2г) суттєво відрізняється від попередніх зразків. Слід відмітити хороше розділення колагенових пучків на окремі волокна та рівномірну дисперсність структури дерми. За аналізом результатів електронно-мікроскопічних досліджень можна встановити, що спостерігається ефект екранування структурних елементів дерми частинками бентоніту та збереження мікроструктури дерми в мобільному стані. При цьому колагенові волокна зберігають рухливість та еластичність відносно один одного. Це сприяє зростанню виходу шкір дослідів 2 за площею до 99,8%, що на 7% більше відносно ненаповненого напівфабрикату і навіть на 2,7% - від наповненого Tanikor FTG. Також спостерігається підвищення показників формування об'єму дерми, особливо в разі використання для наповнювання дисперсії бентоніту (табл. 2).

Таблиця 2. Показники формування структури дерми

Показник	Дослід		Контроль	
	1	2	1	2
Вихід шкір, % від напівфабрикату:				
- за товщиною	99,2	97,5	91,2	96,8
- за площею	96,4	99,8	92,6	97,1
Об'ємний вихід, см ³ /100 г ГР	239,0	268,0	234,0	254,0
Уявна питома вага, г/см ³	0,64	0,61	0,63	0,61

Найбільший позитивний вплив на структурні зміни дерми спостерігається в результаті застосування для мінерального наповнювання напівфабрикату дисперсії бентоніту, що може бути обумовлено більш рівномірною дифузією наповнювача в об'ємі дерми та сорбцією його частинок на поверхні елементарних колагенових волокон. Це підтверджено результатами енерго-дисперсійного аналізу та встановленим елементним складом шкіри, наповненої дисперсією бентоніту. Присутність

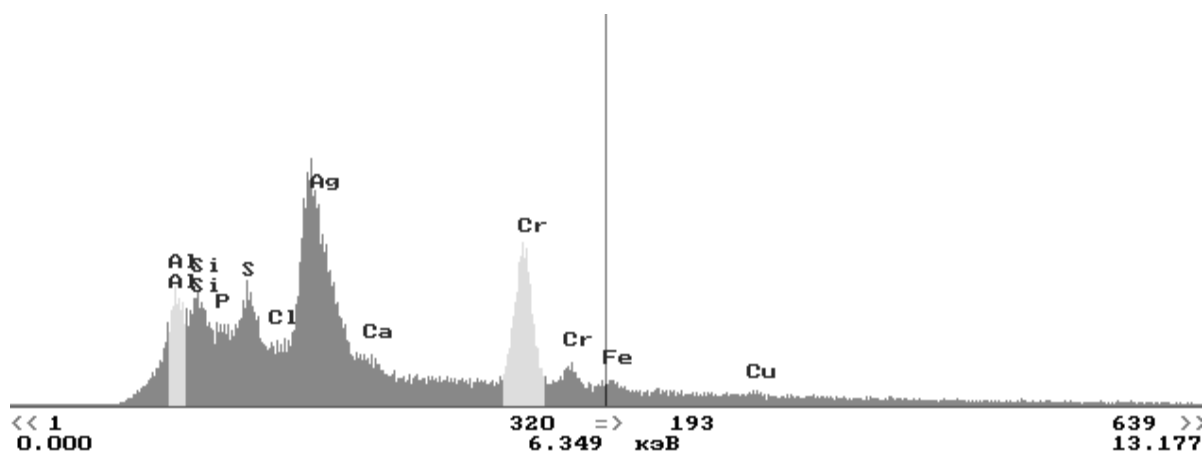
мінерального наповнювача та його розподілення в структурі дерми представлена відсотковим вмістом хімічних елементів алюмінію та кремнію, як основних складових високодисперсних алюмосилікатів (табл. 3). Графічне зображення елементного складу шкіри, наповненої бентонітом представлено на рис.3.

Таблиця 3. Елементний склад шкіри, наповненої дисперсією бентоніту

Шар шкіри	Хімічний елемент, %							
	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Cr	Разом
Лицьовий	0,397	0,215	0,037	0,037	0	0,016	1,451	2,153
Середній	0,172	0,093	0,012	0,172	0	0,008	1,221	1,678
Бахтармянний	0,391	0,204	0,075	0,074	0	0,018	1,274	2,036

Присутність великої кількості срібла на діаграмі обумовлена обробкою поверхні шкіри цим металом, що передбачає підготовку зразка для досліджень. Вміст алюмінію більший практично в 2 рази за вміст кремнію, що пов'язано не тільки з обробкою мінеральною дисперсією, але і з виконанням фіксуєючої обробки алюмокалієвими галунами за технологічною схемою виробництва шкіри. В цілому, прослідковується тенденція більшого вмісту цих елементів в лицьовому та в бахтармянному шарах дерми. Середній шар шкіри вміщує 43% кремнію від вмісту лицьового шару, що може бути пов'язано з

розмірами частинок бентонітової дисперсії та пояснено дифузією у внутрішню структуру середніх шарів дерми нанорозмірних частинок, тоді як зовнішні шари шкіри можуть адсорбувати також агломерати частинок мінералу більшого розміру. Частково також це може бути підтверджено вмістом сірки, який в середньому шарі більший порівняно з зовнішніми шарами зразка, що, ймовірно, обумовлено витисненням сульфогруп з фіксованих шкірою хромових комплексів в результаті взаємодії з активними центрами бентоніту.

Рис.3. Енерго-дисперсійний аналіз елементного складу шкіри,
наповненої дисперсією бентоніту

В загальному, слід відмітити позитивний вплив дисперсії бентоніту на формування колагенової структури дерми. Структурні зміни в шкірі пов'язані зі здатністю частинок мінерального наповнювача

адсорбуватися на елементах колагенової структури та екранувати їх поверхню, що під час висушування запобігає склеюванню та підвищує формування дерми як в об'ємі, так і за площею.

Висновки

1. Проведено комплексне дослідження пошарової структури шкіри, наповненої модифікованими поліфосфатом натрію високодисперсними алюмосилікатними мінералами.

2. В результаті електронно-мікроскопічних досліджень встановлено, що при використанні дисперсій модифікованих бентонітів, на відміну від каоліну, сформована шкіра характеризується ефективним розділенням мікрофібрилярної дерми.

3. Висока ефективність дії модифікованого бентоніту, як наповнювача шкіри, обумовлена збереженням ступеня розділення структурних елементів, що досягнуто в підготовчих фізико-хімічних процесах, в результаті активної сорбції високодисперсних частинок алюмосилікату розміром 51,4-53,8 нм і екрануванням ними мікрофібрил і елементарних волокон колагену дерми.

4. Структурні особливості, а також результати встановленого елементного складу шкіри визначають підвищення об'ємного виходу до 268,0 см³ із 100 г голиної речовини і виходу за площею до 99,8% шкіри, наповненої дисперсією модифікованого бентоніту.

ЛІТЕРАТУРА

1. France Knafllic. Latest aspects of retanning full grain leather // JALCA. – 1981. – №9. – Vol. 76. – p.320–331.
2. M. Kleban. Ecological aspects of retanning agents // JALCA. – 2002. – № 1. – Vol. 97. – p. 8–13.
3. Lakshmiarayana Y., Jaisankar S. N., Ramalingam S., Radakrishnan G. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent // JALCA. – 2002. – № 1. – Vol. 97. – p. 14–22.
4. Mokrousova O.R., Danilkovich A.G. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions // Scientific proceedings of Riga Technical University, 2007, Series 1, Part 14, – p. 83–91.
5. Мокроусова О.Р., Данилкович А.Г., Охмат О.А. Композиційні матеріали на основі високодисперсних мінералів для наповнювання шкіряного напівфабрикату // Вісник КНУТД. – №4. – 2007. – с. 70–74.
6. Mokrousova O.R. The use Na-montmorillonite as filling agent in leather manufacturing // Programme and book of abstract of Baltic Polymer Symposium. Lithuania, Druskininkai, 19–21 September. – 2007. p. – 121.
7. Дж. Гоулдстейна, Х. Яковица. Практическая растровая электронная микроскопия. Пер. с англ. В.И. Петрова. М.: «Мир», 1978. – 656 с.
8. Jin Liqiang, Li Yanchun, Xu Qinghua. Synthesis and application of fluorinated acrylate copolymer as a retanning agent // JSLTC. – 2006. – №4. – Vol. 90. – P.159–163.
9. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. 2-ге вид., перероб. і доп. – К.: Фенікс, 2006. – 340 с.

Надійшла 02.04.2009