

В. П. ПЛАВАН, А. Г. ДАНИЛКОВИЧ

Київський національний університет технологій та дизайну

**ЗАСТОСУВАННЯ ПОХІДНИХ ГЕТЕРОЦИКЛІЧНИХ СПОЛУК ДЛЯ
ПІДВИЩЕННЯ ГІДРОТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ШКІРЯНОГО
НАПІВФАБРИКАТУ**

Розроблено технологію комбінованого дублення голени зі шкур великої рогатої худоби з використанням похідних гетероциклічних сполук класу оксазолідинів. Застосування оксазолідину за зменшеної вдвічі витрати хрому, сприяє отриманню хромового напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями і підвищеною гідротермічною стійкістю, яка на 10–11°C перевищує термостійкість голени контрольного варіанту дублення. Встановлено, що за витрати 1 частини оксазолідину на 3–5 частин танідів досягається підвищення температури зварювання шкіри рослинного дублення. Значне підвищення температури зварювання шкіри, що відбувається при застосуванні оксазолідину після обробки голени конденсованими танідами, на відміну від тих, що гідролізуються, пояснюється наявністю синергетичного ефекту.

Ключові слова: комбіноване дублення, гідротермічна стійкість, гетероциклічні сполуки, оксазолідин, синергетичний ефект.

Стабілізація структури колагену дерми, що відбувається під час дублення, характеризується підвищенням гідротермічної стійкості шкіри. Для одержання гідротермічно стійкої шкіри необхідно відносно невелика кількість дубителя. У випадку дублення сполуками хрому достатньо навіть 1% Cr_2O_3 для максимальної стабілізації білкових макромолекул. У випадку формальдегідного дублення тільки 10% приєднаного формальдегіду бере участь в процесі структурування колагену. У випадку рослинного дублення, гідротермічна стійкість шкіри підвищується до досягнення числа продуба 30%, а при подальшому його збільшенні може навіть знижуватись [1].

Одержання шкіри з високою гідротермічною стійкістю зі шкур кіз за умов мінімізації витрат сполук хрому досягається шляхом часткової заміни сполук хрому, солями алюмінію і цирконію [2]. При цьому для досягнення температури зварювання вище 100°C достатньо усього 0,5% сполук хрому розраховуючи на Cr_2O_3 при одночасному використанні сполук алюмінію (1% Al_2O_3) і цирконію (1% ZrO_2). У випадку тонкої голени зі шкур великої рогатої худоби пропонується використовувати модифікований глутаровий альдегід для попереднього дублення поряд із солями хрому й алюмінію для основного дублення [3]. При витраті сполук хрому нижче 1% оксиду хрому отримуються шкіри з необхідними пружно-пластичними властивостями, «повні» на дотик, але не достатньо термостійкі.

Останніми роками для підвищення гідротермічної стійкості колагену дерми танідного дублення широко застосовують обробку похідними гетероциклічних сполук класу оксазолідинів [4]. Перші спроби використання оксазолідину у процесі дублення були зроблені ще у 80 роки минулого століття [5–6]. Уважалося, що дубильна дія оксазолідину пов'язана з утворенням формальдегіду при розкладанні оксазолідину в кислому середовищі [7]. Однак шкіра, отримана при цьому, не мала тих недоліків, які властиві шкірам формальдегідного дублення, наприклад, не з'являється надмірна жорсткість у процесі зберігання шкір. Пізніше встановлено [8], що при нагріванні в кислому середовищі відбувається розкриття кілець оксазолідину з утворенням проміжної високореакційної сполуки (рис. 1), яка може миттєво вступати у взаємодію з функціональними групами колагену або дубильних реагентів, присутніх в системі.

Термообробка шкіряного напівфабрикату після рослинного дублення інтенсифікує взаємодію між танідами і оксазолідином. Це посилить міцність поперечного зв'язку між молекулами колагену і сприятиме підвищенню гідротермічної стійкості шкіри.

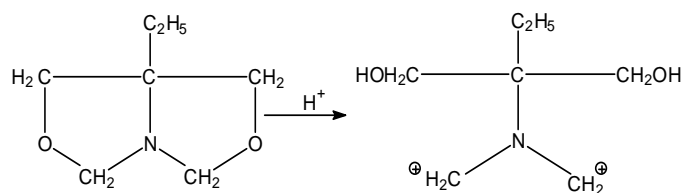


Рис. 1. Схема перетворення оксазолідину в високореакційну сполуку

Відомий спосіб хромового дублення голини з овечих шкір, який забезпечує підвищення гідротермічної стійкості завдяки використанню похідних гетероциклічних сполук класу оксазолідинів.

Термічна стійкість напівфабрикату досягається при витраті сполук хрому 0,75 % в перерахунку на Cr_2O_3 [9]. Враховуючи, що в загальному обсязі шкіряної сировини, яка заготовлюється в Україні, переважають шкури великої рогатої худоби масою понад 15 кг, які мають значно більшу товщину і щільність, актуальною стає розробка нових технологій дублення голини зі шкур великої рогатої худоби зі зниженою витратою сполук хрому, які забезпечували б отримання напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю, необхідними пружно-пластичними властивостями і оптимально сформованою структурою.

Об'єкти та методи дослідження

У роботі представлені результати досліджень процесу комбінованого дублення голини зі шкур великої рогатої худоби з використанням похідних гетероциклічних сполук класу оксазолідинів (препарат Granofin TX, виробник Clariant). Дослідження проводилися на недвоєній голині бичка товщиною $4 \pm 0,5$ мм. Зразки для дослідних і контрольних варіантів обробки були взяті з чепрачної частини голини. Відмочувально-зольні і переддубильні процеси були проведені за методикою ЗАТ «Чинбар» (м. Київ).

У роботі були використані:

- хромовий дубитель (основний сульфат хрому) з основністю – 35,6 % і вмістом Cr_2O_3 – 26,4%; алюмокалієві галуни з вмістом оксиду алюмінію 11%;
- глутаровий альдегід у вигляді 40 %-го водного розчину, $\rho = 1,063$ г/см³;
- похідне гетероциклічних сполук класу оксазолідинів – препарат Granofin TX – 5-етил-1-азо-3,7-діоксібіцікло (3,3,0)-октан – отримують шляхом конденсації аміноспиртів з формальдегідом.

Цей препарат являє собою добре розчинну у воді рідину жовтуватого кольору зі слабким запахом формальдегіду. Щільність 1,169 г/см³, рН = 9.

Попереднє дублення голини проводили в розчині хлориду натрію (6 % від маси голини) з додаванням 0,3% мурашиної кислоти, рН робочого розчину 2,8 – 2,9, обертання барабану 30 хв. Потім у цей же розчин додавали алюмокалієві галуни і обертали ще 2 години. Потім проводили обробку глутаровим альдегідом, обертали 2 години, після чого підвищували рН бікарбонатом натрію або оксазолідином до значення 3,4 – 3,5 і обертали барабан ще 30 хв.

Дублення голини проводили сухим хромовим дубителем при РК 1, температурі 22°C. Напівфабрикат залишали на ніч в дубильному розчині. На наступний день вранці підвищували основність хромового дубителя. Тривалість основного дублення становить 18–20 годин. Витрата матеріалів для обробки кожної партії представлена у табл. 1. Після дублення була проведена термообробка напівфабрикату при температурі 50–55 °С і РК 1 протягом 1 години, потім були проведені нейтралізація і жирування. При цьому готові зразки були наповнені, не осалені. Зразки контрольного варіанту обробляли з витратою дубителів, %: сполук алюмінію – 1 (у перерахунку на Al_2O_3); глутарового альдегіду – 2. Для контрольного варіанту обробки коригування рН і підвищення основності проводили бікарбонатом натрію. У процесі дублення визначали кінетику температури зварювання напівфабрикату. Зміну температури зварювання $T_{зв\Delta}$ (табл. 2) визначали за різницею між температурою зварювання голини після зоління та хромованого напівфабрикату.

Таблиця 1. Витрата матеріалів в процесі дублення
(% від маси голини)

Матеріал *	Варіант				
	1	2	3	4	Контрольний
Алюмокалієві галуни (в розрахунку на Al_2O_3)	2	1	2	1	2
Глутаровий альдегід	2	2	2	2	2
Оксазолідин	2	2	2,5	2,5	-

* Витрата сполук хрому – 0.75 % в розрахунку на Cr_2O_3

Постановка завдання

Мета дослідження – розробка нових технологій дублення голини зі шкур великої рогатої худоби зі зниженою витратою сполук хрому, які забезпечували б отримання напівфабрикату з підвищеною гідротермічною стійкістю, необхідними пружно-пластичними властивостями і оптимально сформованою структурою.

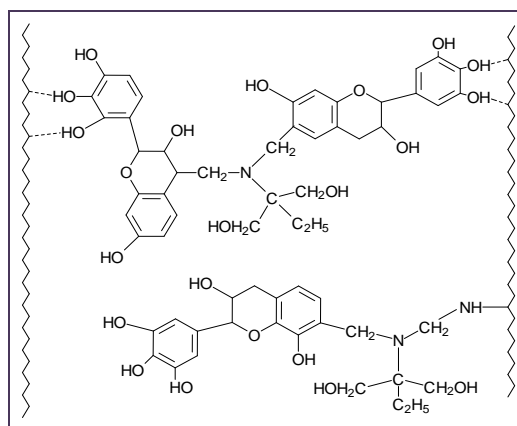


Рис. 2. Схема взаємодії оксазолідину з танідами мімози і колагеном під час дублення

Результати та їх обговорення

Залежно від величини рН взаємодія оксазолідину під час танідного дублення може відбуватися з утворенням ковалентних зв'язків:

- з аміногрупами колагену дерми або
- з конденсованими танідами.

На рис. 2 наведена схема можливої взаємодії танідів мімози з оксазолідином, побудована з урахуванням квантово-хімічних особливостей будови танідів мімози [10].

З технологічної точки зору, обробка голини оксазолідином може проводитись на відпрацьованому кислотньо-сольовому розчині перед рослинним дубленням. В цьому випадку переважає взаємодія через ковалентні зв'язки з аміногрупами колагену дерми, хоча можлива взаємодія і з молекулами танідів. В подальшому це негативно вплине на дифузію рослинних дубителів в товщу дерми через збільшення розміру дубильних часток внаслідок конденсації танідів. У випадку застосування оксазолідину після обробки голини танідами, більшість аміногруп колагену буде вже заблокована, тому переважатиме взаємодія з молекулами танідів, вже зв'язаними з колагеном.

Під час попередніх досліджень впливу витрати танідів і оксазолідину на температуру зварювання шкіри було визначено, що за витрати 1 частини оксазолідину на 3–5 частин танідів досягається підвищення температури зварювання шкіри (рис. 3). Вищу температуру зварювання має шкіра, яку обробляли танідами мімози. Значне підвищення температури зварювання шкіри при застосуванні оксазолідину після обробки голини конденсованими танідами на відміну від тих, що гідролізуються можна пояснити наявністю *синергетичного ефекту*. За наявності синергетичного ефекту має місце рівняння $\Delta T_{зв\ наевна} > \sum \Delta T_{зв_i}$ [11]. Тобто, фактичне підвищення температури зварювання вище, ніж за сумою внесків кожного з компонентів дубильної системи.

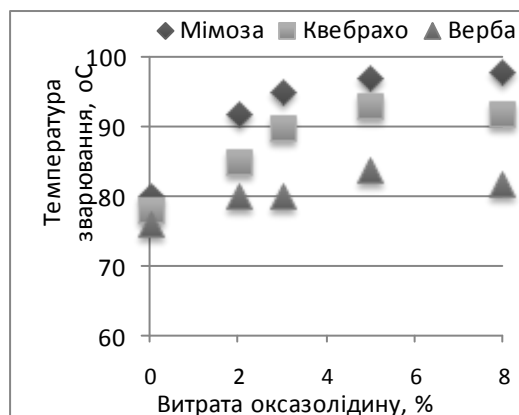


Рис. 3. Вплив витрати оксазолідину на температуру зварювання шкіри

Вірогідно, *синергетичний ефект* виникає в результаті утворення нової дубильної системи внаслідок взаємодії одного реагенту з іншим за допомогою додаткових ковалентних зв'язків поряд із водневими, що призводить до додаткового зшивання структурних елементів колагену. Застосування похідних гетероциклічних сполук як для коригування рН, так і для підвищення основності сприяє підвищенню термостійкості хромового напівфабрикату після подальшої термообробки. У разі використання бікарбонату натрію для коригування рН і підвищення основності (контрольний варіант) температура зварювання напівфабрикату нижча – $T_{зв\Delta}$ становить 37°C порівняно з дослідними варіантами обробки, де для цього використовувався оксазолідін – $T_{зв\Delta}$ коливається від 44 до 48°C . За фізико-механічними властивостями зразки дослідних і контрольного варіантів значно не відрізняються (табл. 2). Вміст сполук хрому в напівфабрикаті становить $1,3$ – $1,5\%$ і практично не змінюється для різних варіантів обробки. За вмістом сполук алюмінію зразки напівфабрикату різних варіантів обробки відрізняються істотно, що обумовлено різною їх витратою для дублення.

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості напівфабрикату

Показник	Варіант				
	1	2	3	4	Контрольний
Межа міцності при розтягуванні, МПа	37,0	35,0	32,0	35,7	35,4
Видовження при розриві, %	104	92,5	93	95,5	90
Температура зварювання, °C	94	92	93	93	85
Вміст, %:					
– сполук хрому	1,31	1,41	1,53	1,38	1,53
– сполук алюмінію	0,85	0,39	0,91	0,37	0,38
Пористість, %	48,7	47,7	45,8	41,3	46,7
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	256,9	254,4	241,3	235,5	237,5

Примітка: Температура зварювання зеленої голини становить 48 °C.

Висновки

Розроблено технологію комбінованого дублення голини зі шкур великої рогатої худоби з використанням похідних гетероциклічних сполук класу оксазолідинів. Застосування оксазолідину сприяє отриманню хромового напівфабрикату з необхідними пружно-пластичними властивостями з підвищеною гідротермічною стійкістю, яка на 10–11°C перевищує термостійкість напівфабрикату контрольного варіанту дублення. За витрати 1 частини оксазолідину на 3–5 частин танідів досягається підвищення температури зварювання шкіри. Значне підвищення температури зварювання шкіри відбувається при застосуванні оксазолідину після обробки голини конденсованими танідами на відміну від танідів, які гідролізуються, пояснюється наявністю *синергетичного ефекту*.

Список використаної літератури

1. O'Flaherty F., Roddy W.T., Lollar R.M. The chemistry and Technology of Leather, v. II, Krieger, –1965.
2. Less chrome tannage – using Zirconium and Aluminium / Sridharnath B., Muralidharan C., Rangasami T. and others // Das Leder. – 1995. – № 3. – p. 42 – 46.
3. Zissel A., Schmidt G., Magarkurth B. Der Ersatz des Chroms durch aluminium und andere Gerbstoff im Hinblick aus Ledercharakter und Gerbstoffbindung // Das Leder.– 1980. – № 2. – p. 17–24.
4. Combined organic tanning based on mimoza and oxazolidine / D'Aquino A., Barbani N., D'Elia G. and others // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 2004. –Vol. 88.– № 2.– p. 47–55.
5. Gill G.E. Oxazolidines // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 1985. – Vol. 69. – №4. – p. 99–104.
6. Das Gupta Samir. Innovative tannages for improved leather // Journal of the American Leather Chemists Association. – 1987. – Vol. 82. – №6. – p. 166–184.
7. Bibliothek das Leders/ hrsg. Hans Herfeld. Bd. 3. K. Faber: Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung. – Frankfurt Am Main: Umschau Verlag, 1990. – p. 336.
8. Cavington A.D., Shi B. High stability organic tanning using plant polyphenols. Part 1 // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. – 1998. – Vol. 88. – №2. –p. 64 –71.
9. Dasgupta S. Modified thrublu chrome tanning for lambskins: low residual-chrome tannages // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. –2004. –Vol.88. – №2. – p. 116–120.

10. Плаван В.П., Каташинський А.С., Данилкович А.Г. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми // Вісник КНУТД. – 2010. – №1. – С. 216–223.

11. Covington A.D. Quo vadit chromium? The future directions of tanning // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2008. – Vol. 103. – №1. – p. 7–23.

Стаття надійшла до редакції 20.10.2012

Применение производных гетероциклических соединений для повышения гидротермической устойчивости кожевенного полуфабриката

Плаван В.П., Данилкович А.Г.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Разработана технология комбинированного дубления голя из шкур крупного рогатого скота с использованием производных гетероциклических соединений класса оксазолидинов. Применение оксазолидина при уменьшенном вдвое расходе соединений хрома, способствует получению хромового полуфабриката с необходимыми упругоэластическими свойствами и повышенной гидротермической устойчивостью, которая на 10 – 11 °С превышает термостойкость голя контрольного варианта дубления. Установлено, что при расходе 1 части оксазолидина на 3 – 5 частей таннидов достигается повышение температуры сваривания кожи растительного дубления. Значительное повышение температуры сваривания кожи происходит при использовании оксазолидина после обработки голя конденсированными таннидами, в отличие от гидролизующихся, что объясняется наличием синергетического эффекта.

Ключевые слова: комбинированное дубление, гидротермическая устойчивость, гетероциклические соединения, оксазолидин, синергетический эффект.

Application of derived the heterocyclic compounds for increasing the hydrothermal resistance of leather

Plavan V., Danilkovych A.

Kyiv National University of Technologies and Design

The combined tanning technology of cattle hide has been developed, within which derivative of heterocyclic compounds of oxazolidine class were used. Oxazolidine application with halve consumption of chromium compounds, would produce the leather with the necessary elastoplastic properties and high hydrothermal stability, which is 10 – 11°C higher than thermal stability of hides from the control group of tanning. It was found that the shrinkage temperature of vegetable tanned leather increasing at a rate of 1 part oxazolidine to 3 – 5 parts tannins. A significant increasing of leather shrinkage temperature occurs when using oxazolidine after treatment of pelts by condensed tannins, in contrast to hydrolysis ones, which is explained by the presence of a synergistic effect.

Keywords: combined tanning, hydrothermal resistance, heterocyclic compounds, oxazolidine, synergistic effect.