

Використання цирконієвих дубителів у виробництві хутрової овчини медичного призначення

The results of researches on usage of zirconium compounds for tanning the medical sheepskin fur are given in the paper. The efficiency of usage for tanning the masked zirconium compounds obtained on a basis of sodium zirconium — sulphate and base zirconium carbonate is shown. The application of zirconium compounds for tanning will allow improving ecology of an environment. Sheepskin fur obtained on the designed technology has high operation properties of leather and hair cover.

Вступ

Хутрова овчина медичного призначення достатньо новий вид продукції, що використовується, в основному, у разі виготовлення підстілок для людей з обмеженими можливостями руху, лежачих хворих, а також захисних пов'язок на суглоби хворих. Застосування хутрової овчини у лікуванні лежачих хворих дає змогу зменшити ризик появи пролежнів, полегшити протікання виразкових хвороб шкіри та забезпечити температурний баланс тіла людини під час лікування суглобів. Цьому сприяють унікальні властивості волосяного покриву хутрової овчини — достатня об'ємність, еластичність та пружність у поєднанні з м'якістю та щільністю [1]. Волоссяний покрив визначається густотою 50—60 од. волосу на 1 м² площі овчин і містить 90—95% пухового волосу (товщиною до 25 мкм) та до 10% проміжного та остьового волосу [2]. При цьому волокна шерсті здатні поглинати значну кількість вологи, виконувати природний повітрообмін та зберігати постійну температуру тіла людини.

За австралійськими стандартами хутрова овчина для підстілок має характеризуватися високою гідротермічною стійкістю шкірної тканини (температура зварювання — вище 100°C), стійкістю проти дії поту, сечі та прання [3]. Вищезазначені вимоги можуть бути досягнуті спеціально розробленими способами дублення. Необхідність достатньо високої температури зварювання шкірної тканини хутрової овчини обмежує можливість використання широкого спектру дубильних матеріалів. В роботі [4] показано, що оптимальним є застосування альдегід-хром-алюмінієвого та альдегід-танідного методів дублення.

У разі виготовлення пов'язок для лікування хворих суглобів, головною вимогою є високі експлуатаційні властивості хутрової овчини та, особливо, стійкість проти дії поту. З метою збереження форми медичних лікувальних пов'язок, оскільки виключається прання, відпадає необхідність у досягненні підвищеної термостійкості хутрової овчини під час дублення. У даному випадку комплекс специфічних властивостей хутрової овчини може бути досягнутий безхромовими методами дублення.

Об'єкт та методи досліджень

Об'єктом дослідження даної роботи є розроблення безхромового методу дублення хутрових овчин медичного призначення за використанням цирконієвих дубителів.

Розроблення безхромового методу дублення для виробництва хутрової овчини медичного напрямку є актуальною, оскільки передбачає виключення витрат сполук хрому в хутровому виробництві для підвищення його екологічності, а також досягнення високого ступеня відпрацювання дубильного розчину [4]. В зв'язку з тим, що під час використання хутрових медичних виробів відбувається безпосередній контакт поверхні тіла людини з волоссяним покривом і шкірною тканиною хутрової овчини, для отримання екологічно безпечного хутра необхідно використовувати нетоксичні й нешкідливі для людини технологічні матеріали.

Альтернативою хромового дублення є застосування сполук цирконію. Нині відомі способи використання цирконієвих дубителів у виробництві шубної овчини, хутрового кроля тощо [5]. Найпоширенішими цирконієвими дубителями є сульфатоцирконат натрію та основний карбонат цирконію. Проте використання сульфатоцирконату натрію в хутровому виробництві обмежено високою здатністю до гідролізу. Водневі розчини цих дубителів мають дуже кислу реакцію і зміна рН робочого розчину призводить до осадження сполук цирконію. Цей факт ускладнює можливість використання сульфатоцирконату натрію в хутровому виробництві, оскільки типовий технологічний цикл передбачає суміщення процесів пікелювання-дублення-жирування і супроводжується зміною рН робочих розчинів. Підвищені стійкість сульфатоцирконату натрію можна завдяки введенню маскувальних домішок. Так, в роботі [6] зазначено, що можливе отримання шубної овчини цирконієвого способу дублення у разі використання маскованих розчинів сульфатоцирконату натрію. Маскування провадили мурашиною кислотою та цитратом натрію. Ступінь маскування — 0,25—0,5 моль на моль оксиду цирконію. Витрати цирконієвого дубителя становили 6-7 г/л в перерахунку на оксид цирконію. Внаслідок проведеної роботи дійшли висновку, що мурашина кислота виявляє слабкий маскувальний ефект, оскільки через 2 год дублення спостерігалось помутніння робочого розчину. Маскування сульфатоцирконату натрію цитратом натрію дало змогу виконувати дублення за рН 2-3.

При цьому спостерігалось максимальне відпрацювання дубильних розчинів. Встановлено, що сполуки цирконію не дифундують в структуру волосу і тільки незначна їх частина фіксується його поверхнею, що навіть не впливає на фарбування та обробку волоссяного покриву шубних овчин. Однак, нейтралізація бікарбонатом натрію перед фарбуванням та жируванням спричиняє до зниження температури зварювання шкірної тканини шубної овчини, що свідчить про часткове роздублювання. Внаслідок цирконієвого дублення маскованими розчинами сульфатоцирконату натрію отримано овчину білого кольору, з щільною і добре наповненою шкірною тканиною. Високі витрати сполук цирконію вплинули на підвищення усадки шубної овчини, зниження виходу овчин за площею та підвищення маси овчин. Отже, у разі розроблення дублення хутрової овчини сульфатоцирконатом натрію, слід зменшити витрати сполук цирконію та дослідити маскувальний ефект решти сполук.

Використання основного карбонату цирконію є перспективнішим. Основний карбонат цирконію не розчиняється у воді, проте розчиняється в оцтовій кислоті. При цьому відбувається маскування цирконієвих дубильних сполук. Отриманий оцтовокислий цирконієвокарбонатний дубитель характеризується високою стійкістю проти гідролізу під час підлужнювання. Це дає можливість проведення дублення в розбавлених розчинах і суміщенні процесів пікелювання, дублення та жирування. Витрати основного карбонату цирконію становлять — 5 г/л в перерахунку на оксид цирконію. Цирконієве дублення відбувається за рН 4—4,5 без наступного додавання лужних реагентів, а обмеження витрат дубителів сприяє поліпшенню формування дерми, збільшенню об'ємного виходу та, як наслідок, збільшенню виходу шкір за площею.

Для досліджень було скомплектовано 3 групи зразків тонкорунної овчини сухосоленого способу консервування за методом асиметричної бахроми. Відмочування та промивання для всіх груп здійснювали однаково. Для процесу пікелювання використовували хлорид натрію (у кількості 42 г/л) та сірчану кислоту (3,5 г/л). Процеси пікелювання, цирконієвого дублення та жирування провадили водночас в одному робочому розчині.

Як цирконієві дубителі використовували сульфатоцирконат натрію ТУ 48-4-305-74 та основний карбонат цирконію ТУ 48-4-263-75. Для маскування сульфатоцирконату натрію застосовували оцтовокислий натрій за співвідношення 2,2 моля CH₃COONa на моль ZrO₂ та оцтову кислоту за співвідношення 3,2 моля CH₃COOH на моль ZrO₂ для основного карбонату цирконію з метою отримання стійких комплексів сполук цирконію в розчині. Особливості маскування полягають в тому, що під час дії оцтової кислоти на основний карбонат цирконію CO₃²⁻-іони видаляються у вигляді вуглекислого газу за руйнування карбонату цирконію, а для сульфатоцирконіту натрію характерна присутність в розчині SO₄²⁻-іонів, як у вільному стані, так і координаційно зв'язаних. Витрати цирконієвих дубителів становили 5 г/л в перерахунку на оксид цирконію.

З метою встановлення ефекту дублення у разі використання цирконієвих дубителів для виробництва хутрової овчини проведено контрольне дублення основним сульфатом хрому ОСТ 6-18-219-82 за типовою методикою отримання хутрової овчини.

Для жирування використовували сульфований жир «Провол ВА» фірми «Clariant» у кількості 3,5 г/л та неіоногенний ПАВ «Савенол» — 10% від маси жиру.

Для оцінки дубильної дії цирконієвих сполук визначали фізико-механічні та деформаційні властивості отриманої хутрової овчини, показники хімічного складу шкірної тканини та показники волоссяного покриву хутрової овчини [7, 8]. Похибка у разі визначення фізико-механічних властивостей не перевищувала — 8%, деформаційних — 10, показників хімічного складу — 5%.

Постановка завдання

Метою даного дослідження є розроблення технології цирконієвого дублення хутрової овчини медичного призначення для лікувальних пов'язок на суглоби.

Результати та їх обговорення

Проведено комплексні дослідження експлуатаційних властивостей шкірної тканини та волоссяного покриву отриманої хутрової овчини. За органолептичною оцінкою хутрової овчини цирконієвого методу дублення мали м'яку, пластичну, добре наповнену шкірну тканину білого кольору. Одержані овчини характеризувались суттєво більшим виходом за площею порівняно з овчинами хромового методу дублення (див. табл. 1). Це може бути пояснено механізмом взаємодії сполук цирконію з колагеновою структурою. Зв'язування сполук цирконію відбувається, переважно, за рахунок координації бокових азотовмісних груп колагену у внутрішній сфері цирконієвого комплексу і взаємодією з пептидними групами білка внаслідок утворення водневих зв'язків з іншими функціональними групами білка. Це сприяє утворенню стійкого структурного каркасу дерми. За еквімолярних витрат дубителів дослідних і контрольного варіантів, напівфабрикат фіксує в два рази більше сполук цирконію, ніж сполук хрому. Враховуючи меншу гідротермічну стійкість шкірної тканини овчини цирконієвого дублення, можна уявити, що кількість дубильних часток, які «відповідають» за утворення стійких міжструктурних зв'язків в цирконієвому дубителі нижча, ніж у хромовому. За показником гідротермічної стійкості температура зварювання шкірної тканини хутрової овчини цирконієвого методу дублення нижча на 6-7% порівняно з контрольним варіантом. З підвищенням витрат цирконієвих дубителів можна досягнути більшого значення температури зварювання, проте це знизить м'якість та пластичність готової овчини. До того ж використання даного виду

ТАБЛИЦЯ 1 — Показники формування шкірної тканини хутрової овчини

Показник	Дубитель		
	Основний карбонат цирконію	Сульфатоцирконат натрію	Основний сульфат хрому
Температура зварювання шкірної тканини хутрової овчини, °С	85	86	92
Вихід площі хутрового напівфабрикату, % від площі сировини	98,8	98,6	93,3
Вихід площі хутрового напівфабрикату, % від площі контрольних зразків	107,2	107,9	100
Уявна питома вага шкірної тканини, г/см ³	0,52	0,51	0,5
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білкової речовини	285	286	280

ТАБЛИЦЯ 2 — Фізико-механічні показники шкірної тканини хутрової овчини

Показник	Дубитель		
	Основний карбонат цирконію	Сульфатоцирконат натрію	Основний сульфат хрому
Товщина шкірної тканини хутрової овчини, мм	1,17	1,09	1,12
Межа міцності шкірної тканини при розтягуванні, ×10 МПа	1,8	1,8	1,7
Видовження, %, при:			
— напрузі 4,9 МПа	30,7	25,5	39,8
— напрузі 9,8 МПа	49,6	42,8	61,5
— появі тріщин	63,5	53,3	72,4
— розриви	66,3	63,8	80,5

ТАБЛИЦЯ 3 — Показники деформаційних властивостей шкірної тканини хутрової овчини

Показник	Дубитель		
	Основний карбонат цирконію	Сульфатоцирконат натрію	Основний сульфат хрому
Пружно-пластичні властивості при деформації стискання, кг/см ² :			
— 1,0	12,6	13,1	11,8
— 3,0	25,2	24,8	22,4
— 5,0	33,5	34,1	29,2
Деформація, %:			
— пружна	48	49	51
— еластична	30	32	36
— залишкова	21	19	13

ТАБЛИЦЯ 4 — Хімічний склад шкірної тканини хутрової овчини

Показник	Дубитель		
	Основний карбонат цирконію	Сульфатоцирконат натрію	Основний сульфат хрому
Масова частка речовин, % на абсолютно сухий білок:			
— мінеральні речовини	10,2	9,4	7,9
— Оксид металу	6,52	6,54	3,48
— речовини, що екстраговані органічними розчинниками	9,8	9,56	8,7
— голінна речовина	76,35	77,5	81,04
— волога	12,1	12,4	12,8

ТАБЛИЦЯ 5 — Фізико-механічні показники волосяного покриву хутрової овчини

Показник, %	Дубитель		
	Основний карбонат цирконію	Сульфатоцирконат натрію	Основний сульфат хрому
Пружність	56,5	49,8	59,4
Стисливість	20,5	20,7	18
Стойкість проти стирання	2,2	2,8	2,7

хутрової овчини для виробництва медичних пов'язок не вимагає високої температури зварювання. Про високі органолептичні властивості овчин цирконієвого дублення свідчать показники формування структури шкірної тканини. Так, уявна питома вага та об'ємний вихід дослідних зразків на 4-5% вищі за показниками контрольного варіанту, що підтверджує достатню високу структуруючу та формуючу дію цирконієвих дубителів.

Експлуатаційні властивості отриманої хутрової овчини у разі використання маскованих сполук основного карбонату цирконію та сульфатоцирконату натрію визначали за показниками фізико-механічних випробувань (табл. 2, 3).

Показники межі міцності шкірної тканини під час розтягування овчин, дублення яких виконували маскованим основним карбонатом цирконію, практично ідентичні даному показнику контрольних овчин. У разі дублення маскованим сульфатоцирконатом натрію вдається підвищити міцність шкірної тканини на 4% порівняно з контрольним варіантом обробки. Децю нижчі показники видовження дослідної овчини можуть бути зумовлені більшою орієнтацією структури шкірної тканини овчин цирконієвого методу дублення.

Показники деформаційних властивостей хутрової овчини відзеркалюють здатність медичних виробів змінювати форму під час експлуатації. На релаксаційний характер колагенової структури дерми впливає ступінь дубильної дії. Пружно-пластичні властивості овчини цирконієвого способу дублення характеризуються більш вираженою деформацією та пластичністю, меншою пружністю. Показники складових деформації свідчать про дубильну дію цирконієвих сполук і рівень формування колагенової структури. Наявність ацетатогруп у структурі цирконієвих дубителів, введених маскуванням оцтовою кислотою та ацетатом натрію, викликає додаткове розпушування структурних елементів дерми і більш тонке формування шкірної тканини овчини. Показники залишкової деформації дослідних зразків на 30% перевищують аналогічні складові контрольних зразків, що зумовлює високі експлуатаційні властивості хутрової овчини цирконієвого методу дублення і здатність медичного виробу довгий час зберігати форму.

Формування овчин цирконієвого дублення супроводжується суттєво більшим поглинанням сполук цирконію (див. табл. 4), що свідчить про зменшення вмісту в них голінної речовини. Це можна пояснити більшою адсорбцією цирконієвого дубителя в колагеновій структурі, що призводить до високого наповнювального ефекту.

Експлуатаційні властивості хутрової овчини для виготовлення пов'язок значною мірою визначаються фізико-механічними характеристиками волоссяного покриву (табл. 5). Із наведених даних видно, що стійкістю волоссяного покриву хутрових овчин, дублення яких провадили маскованим основним карбонатом цирконію, на 18% більша порівняно з іншим дослідним та контрольним варіантом обробки. До того ж стисливість волоссяного покриву дослідних овчин на 11-12% перевищує цей показник контрольної обробки, а пружність — на 5—11% менша для овчин дослідного варіанту. Отже цирконієві дубителі частково впливають на структуру волосу, підвищують його зносостійкість, міцність та інші експлуатаційні показники волоссяного покриву.

Загалом, цирконієві дубителі на основі маскованих сполук сульфатоцирконату натрію та основного карбонату цирконію позитивно впливають на формування структури шкірної тканини та волосу хутрової овчини і виявляють дубильну дію, достатню для її використання у медичних цілях.

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив сполук цирконію різного хімічного складу в процесі дублення на формування експлуатаційних властивостей хутрової овчини. Встановлено ефективність застосування маскованих сполук сульфатоцирконату натрію та основного карбонату цирконію у виробництві хутрових овчин медичного призначення. Одержані овчини за розробленою технологією цирконієвого дублення є пластичними, м'якими, білого кольору і мають на 7,2—7,9% більший вихід за площею порівняно з овчинами контрольного хромового дублення. Показники формування об'єму дерми цирконієвими дубителями свідчать про усунення пухкості та отримання добре наповненої шкірної тканини хутрової овчини, що підтверджується більшим на 20—25% вмістом мінеральних речовин. Використання розробленої технології цирконієвого дублення суттєво зменшує екологічне навантаження на довкілля за 94—97% ефективного використання сполук цирконію і дає можливість одержувати екологічно чисті хутрові вироби медичного призначення.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Neil Williams, John Mayall. Merinos-a gift for medicine // Leather. — 1999, №1, p. 27—31.
2. Пурин Я. А. Технология выделки пушно-мехового и овчинно-шубного сырья. М.: Легкая промышленность, — 1983, — 214 с.
3. New standards for the specification and hospital laundering of Australian medical sheepskin. P.G.Gordon, K.S.Montgomery, R.N.Redding, A.R.Warr // Century JULTCS Congress, London, 1997, p. 693—702.
4. Плаван В.П., Данилович А.Г., Мокроусова О.Р., Кармен Гаидо. Хутрові овчини медичного призначення як продукт екологічно чистих технологій. Легка промисловість, №2, — 2006, с. 41—43.
5. Мокроусова О.Р., Журавський В.А., Цемєнко Г.В. Застосування карбонатних сполук цирконію у хутровому виробництві. — К.: ДАЛПУ, Вісник ДАЛПУ, — №3, — 2000, с. 20—23.
6. Мокроусова О.Р., Цемєнко Г.В., Охмат О.А. Застосування солей цирконію у виробництві шкіри та хутра різноманітного призначення. — К.: ДАЛПУ, Вісник ДАЛПУ, — №3, — 2000, с. 14—17.
7. Панталеев М.А., Головтеева А.А., Страхов И.П. Влияние циркониевого дубления на свойства шубной овчины. Кожевенная и обувная промышленность, — 1972, №6, с. 48—51.
8. Данилович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. — К.: Фенікс, 2006. — 340 с.
9. Лещук В.І., Данилович А.Г. Деформаційні властивості голини і готової шкіри. Легка промисловість, №2, — 2005, с. 51—53.