

УДК 675.041; 675.024.7

В.П. ПЛАВАН

Київський національний університет технологій та дизайну

**НОВІ АСПЕКТИ ТЕОРІЇ КОМБІНОВАНОГО ДУБЛЕННЯ ШКІР**

*На підставі теоретичного узагальнення основних фізико-хімічних закономірностей процесу дублення з урахуванням квантово-хімічних особливостей будови органічних дубильних сполук різних класів систематизовані хімічні взаємодії, які виникають при комбінованому органічно-мінеральному дубленні та визначені шляхи формування поліпшених властивостей шкіри та хутра нового асортименту.*

**Ключові слова:** дублення, колаген, водневі зв'язки, ковалентні зв'язки, взаємодіюча ланка, міцність зв'язку, температура зварювання.

Величезна кількість і різнобічна природа реакції, які виникають під час дублення, ускладнює їх поєднання в єдиний механізм для пояснення ефектів цього процесу, насамперед зварювання видубленого колагену дерми в широкому інтервалі температур, підвищеної стійкості шкіри до дії поту і окиснення. Однак не викликає заперечень той факт, що підвищення температури зварювання колагену дерми є результатом утворення поперечних зв'язків за участю дубильних сполук, або речовин які їх утворюють. В зв'язку з цим використовується таке поняття як «взаємодіюча ланка» [1]. Наприклад, для характеристики «взаємодіючої ланки» проф. Горбачов А.А. застосовує таке поняття як «кількість атомів хрому, що припадає на один термостійкий зв'язок» [2]. Розмір «взаємодіючої ланки» обумовлює ступінь залучення структурних елементів колагену до утворення поперечних зв'язків, тобто ступінь структурування колагену в результаті процесу дублення. Ступінь структурування колагену визначається жорсткістю поперечних зв'язків дубильних речовин з колагеном та/або жорсткістю самої «взаємодіючої ланки». Тобто, інакше кажучи, для ефективного дублення необхідне утворення короткого і жорсткого поперечного зв'язку.

**Об'єкти та методи дослідження**

Об'єкт дослідження – механізм процесу дублення колагену дерми хімічними реагентами різної природи, хімічна та електронна будова дубителів різних класів та її вплив на взаємодію з колагеном дерми і властивості готових шкір.

Теоретичною та методологічною основою дослідження є інформація щодо геометричних параметрів, особливостей хімічної й електронної будови органічних і мінеральних дубителів різних класів, отримана автором за допомогою квантово-хімічних розрахунків із використанням напівемпіричного методу МО ЛКАО в наближенні РМ3 з використанням комп'ютерної системи МОРАС [3,4]. У процесі дослідження здійснювався системний аналіз наявної інформації щодо особливостей процесу дублення різних типів та властивості одержаних шкір.

**Постановка завдання**

*Мета дослідження* – систематизація хімічних взаємодій, які виникають під час комбінованого дублення, з урахуванням хімічної і електронної будови дубильних реагентів різних класів, що

забезпечить отримання шкіри з прогнозованими властивостями.

### *Результати та їх обговорення*

Довжина зв'язку обумовлена геометричними параметрами дубильної частки, тобто природою дубильних речовин. Жорсткість зв'язування з колагеном визначається хімічною й електронною будовою поперечного зв'язку, який може утворитися за допомогою ковалентних або/чи багаточисельних водневих зв'язків. Взаємодія танідів з колагеном з утворенням водневих зв'язків з кожного боку поперечного зв'язку обумовлює його нестійкість. За результатами квантово-хімічних розрахунків автора [4], порядок ковалентного зв'язку наближається до одиниці, а водневого зв'язку 0,03–0,07, тобто ковалентність водневого зв'язку змінюється від 3 до 7 %. При цьому довжина ковалентних зв'язків O–H, C–H, C–N складає 0,96; 1,07; 1,47 Å, відповідно, на відміну від водневих зв'язків, довжина яких коливається від 1,7 до 1,8 Å. Тобто водневий зв'язок приблизно на 70 % довший ніж зв'язок ковалентний.

Водневі в'язки, порівняно із ковалентними, утворюються за рахунок сил слабкої взаємодії, енергія водневого зв'язку складає від 10 до 30 кДж/моль, хоча в деяких випадках може досягати 60–80 кДж/моль і вище [5]. Енергія утворення сильних водневих зв'язків складає 15–20 кДж/моль. Саме до таких відносяться зв'язки O–H...N, N–H...O, N–H...N в сполуках, що містять гідроксильні, амідні і амінні групи, тобто в білках. Слабкі водневі зв'язки мають енергію утворення від 15 до 4–6 кДж/моль. Наприклад, зв'язки у водних розчинах органічних сполук. Енергія утворення ковалентних зв'язків N–H, O–H, складає 390, 460 кДж/моль, відповідно. Хоча водневі в'язки, порівняно із ковалентними, утворюються за рахунок сил слабкої взаємодії, але *кооперативний ефект* між цими силами сприяє надійній стабілізації структури колагену під час дублення і забезпечує формування характерних властивостей. Ароматичні кільця танідів, які конденсуються, перебувають в одній площині, що створює передумови для утворення жорстких зв'язків, але схильність цих танідів до асоціації у процесі рослинного дублення сприяє збільшенню розмірів дубильних часток [6]. Це порушує вимогу до довжини зв'язку. Ймовірно саме через це не забезпечується висока гідротермічна стійкість колагену в результаті танідного дублення. Зменшення асоційованих часток танідів, які конденсуються, можна досягти використовуючи допоміжні синтани, або регулюванням рН розчину під час процесу дублення. Утворення «матриці» водневих зв'язків за участю менших за розмірами дубильних часток сприятиме підвищенню жорсткості поперечного зв'язку. При цьому розмір дубильної частки повинен бути співрозмірним з розмірами поперечного зв'язку. У випадку танідно-алюмінієвого дублення, ковалентні зв'язки можуть утворитися щонайменше з одного боку поперечного зв'язку, що підвищить його міцність (табл. 1).

Таблиця 1. Порівнювальна оцінка процесів комбінованого дублення з точки зору  
міцності поперечних зв'язків

Дубитель	Характеристика поперечних зв'язків			Гідротермічна стійкість колагену
	Міцність		Гнучкість	
	Колаген- дубитель	Дубитель- дубитель		
Al(III)	Низька	–	Низька	Дуже низька
Cr(III)	Висока	–	Низька	Дуже висока
Таніди	Середня	–	Висока	Низька
Силікати	Низька	–	Висока	Дуже низька
Альдегіди	Висока	–	Висока	Низька
Сполуки фосфонію	Середня	–	Низька	Висока
Таніди, які конденсуються + Al	Висока	Висока	Низька	Дуже висока
Таніди, які конденсуються + альдегіди	Середня	висока	Висока	Низька
Таніди, які конденсуються + оксазолідин	Середня	Висока	Низька	Висока
Таніди, які гідролізуються + Al	Середня	Висока	Низька	Дуже висока
Таніди, які гідролізуються + оксазолідин	Середня	Середня	Висока	Низька
Таніди, які гідролізуються + альдегіди	Середня	Середня	Висока	Низька

Ароматичні кільця танідів, які гідролізуються, на відміну від тих, що конденсуються, розташовані в різних площинах, причому можуть обертатися відносно інших, що унеможливує утворення жорстких зв'язків, але присутність різних функціональних груп в молекулах танідів, які гідролізуються, збільшує кількість потенціальних взаємодій, що за наявності солей алюмінію забезпечує міцний поперечний зв'язок. Глутаровий альдегід взаємодіє з колагеном ковалентно, але утворення димерів, тримерів чи полімерів глутарового альдегіду також порушує вимогу до довжини поперечного зв'язку. Сполуки фосфонію можуть взаємодіяти з колагеном з утворенням численних водневих або ковалентних зв'язків. Це створює передумови для формування короткого, жорсткого поперечного зв'язку.

У випадку хромового дублення має місце утворення короткого жорсткого ковалентного зв'язку, що спричинює високу гідротермічну стійкість колагену [7]. Низька гідротермічна стійкість колагену у випадку алюмінієвого або кремнієвого дублення, є результатом утворення нестійких електростатичних зв'язків внаслідок донорно-акцепторної взаємодії, що підтверджено ІЧ-спектроскопічними дослідженнями автора [8].

Вплив кооперативного ефекту на результат комбінованого дублення шкір можливо проілюструвати за допомогою простих підрахунків. В основу розрахунків покладено той факт, що обробка голини тільки рослинними дубителями з витратою щонайменше 15 % танідів дає температуру зварювання шкіри в межах 80 °С. Досягти аналогічного результату в процесі хромового дублення можливо за витрати сполук хрому

0,5–0,6 % в перерахунку на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . При цьому в шкірі міститься 1,5 % сполук хрому в перерахунку на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , або ж 1,02 % в розрахунку на метал. Враховуючи вміст колагену в шкірі, на 1 кг сухої речовини колагену припадатиме 6,12 г металу, або 0,12 г/моль хрому. Для утворення поперечного зв'язку частка хрому повинна бути щонайменше двох ядерна, що відповідає  $0,12/2=0,06$  моль точок реагування хрому на 1 кг сухого колагену. Якщо молекулярна маса потрійної спіралі складає 300000, то загальна кількість точок реагування хрому, яка припадає на потрійну спіраль дорівнює 18 моль. З літературних джерел відомо, що в утворенні поперечних зв'язків бере участь тільки 1/10 частина сполук хрому, тобто за такої кількості хрому можуть утворитися щонайменше 1,8 поперечних зв'язків на одну потрійну спіраль.

Температура зварювання шкіри, °C	80	≥ 100
Витрата дубильних сполук, % $\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,5-0,6	1,5-1,6
Вміст сполук хрому в шкірі, % $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (металу)	1,5(1,02)	4,0 (2,7)
Кількість хрому, що припадає на 1 кг сухого колагену, г (моль)	6,12 (0,12)	25,0 (0,48)
Кількість хрому, що припадає на один поперечний зв'язок, моль	0,06	0,16
Кількість точок реагування хрому на одну потрійну спіраль, моль	18	48
Кількість поперечних зв'язків за участю хрому на одну потрійну спіраль	1,8	4,8

Аналогічний розрахунок зроблено для визначення кількості поперечних зв'язків що можуть утворитися за участі рослинних дубителів. Витрата танідів 15 % забезпечує отримання шкіри з температурою зварювання щонайменше 80 °C, що відповідає 9 % танідів в розрахунку на вміст колагену в шкірі. На 1 кг колагену необхідно 90 г конденсованих танідів, або 0,18 моль. Якщо молекулярна маса потрійної спіралі складає 300000, то на потрійну спіраль припадає 54 моль танідів.

За даними літературних джерел, тільки половина танідів бере участь в утворенні поперечних зв'язків, тобто 27 моль танідів. Враховуючи, що 1 моль танідів здатний утворити щонайменше 4 водневі зв'язки, всього за участі такої кількості танідів може утворитися 108 водневих зв'язків, що в 60 разів більше ніж зв'язків за участі сполук хрому, для досягнення однакової температури зварювання шкіри.

Температура зварювання шкіри, °C	80
Витрата дубильних сполук, % танідів	15
Кількість танідів, що припадає на 1 кг сухого колагену, г (моль)	90 (0,18)
Кількість танідів, що бере участь в утворенні поперечних зв'язків, г (моль)	45 (0,09)
Кількість танідів, що бере участь в утворенні водневих зв'язків, на одну потрійну спіраль, моль	27
Кількість водневих зв'язків за участю танідів на одну потрійну спіраль	108

*Тобто, 1 поперечний зв'язок за участю сполук хрому еквівалентний 60 водневим зв'язкам за участю танідів.*

Аналогічний розрахунок зробили для з'ясування кількості поперечних зв'язків за участі сполук

хрому, що забезпечать температуру зварювання шкіри щонайменше 100 °С. Визначили, що для забезпечення температури зварювання щонайменше 100 °С, на одну потрійну спіраль повинні утворитися щонайменше 4,8 поперечних зв'язків за участю атомів хрому, що еквівалентно 288 водневим зв'язкам. Така кількість водневих зв'язків може утворитися за участю 72 молекул танідів. Якщо допустити, що всі поперечні зв'язки розташовані вздовж молекули колагену рівномірно, то один поперечний зв'язок від іншого має розташовуватися на відстані 14 амінокислотних залишків. Така щільність розташування молекул танідів вздовж колагенового ланцюга ускладнена з просторової точки зору, оскільки функціональні групи колагену, які здатні взаємодіяти з танідами, розташовані не регулярно, а певними блоками [9]. Тобто, частина доступної поверхні потрійної спіралі не зможе брати участь у створенні «матриці» водневих зв'язків, що зменшить розміри «взаємодіючої ланки».

Звідси постає необхідність застосування дубильних речовин, які здатні взаємодіяти з колагеном дерми у інший спосіб, наприклад через молекули вже зв'язаних танідів. Це збільшить розміри «взаємодіючої ланки» і сприятиме більшому структуруванню колагену, що забезпечить вищу гідротермічну стійкість дерми.

Таким чином, можна сформулювати наступні *принципи ефективного комбінованого дублення*, перш за все безхромового. Для ефективної взаємодії між колагеном і органічними сполуками необхідно:

- утворення ковалентних зв'язків або багаточисельних водневих зв'язків з якомога вищою долею ковалентності, які формують свого роду «матрицю», що збільшує розміри «взаємодіючої ланки» і підвищує жорсткість поперечного зв'язку (танідно-алюмінієве, альдегід-кремній-алюмінієве дублення);
- збільшити кількість потенційних первинних взаємодій шляхом зменшення розміру дубильних часток, або через застосування органічних сполук з невеликим розміром молекул (обробка голини глютаровим альдегідом, сполуками фосфонію);
- підвищити ступінь структурування колагену дерми за допомогою органічних речовин з нерухомими ковалентними зв'язками (хітозан) з високою спорідненістю яких до дубильних речовин, так і до поліпептидних ланцюгів.

Висунуті закономірності забезпечили розробку низки технологій органічно-мінерального дублення для випуску шкіри і хутра нового асортименту з високими експлуатаційними, споживчими і довговічними характеристиками із зменшеним екологічним навантаженням на довкілля [10].

### **Висновки**

Застосування для підготовки голини до дублення глютарового альдегіду або сполук фосфонію, тобто речовин з невеликим розміром молекул, дозволить збільшити розміри «взаємодіючої ланки» через збільшення кількості потенційних первинних взаємодій, що сприятиме зміцненню поперечних зв'язків дубителів з колагеном і забезпечить стійкість шкіри і хутра до дії поту, прання і окиснення.

Застосування під час хромового дублення хітозану, тобто речовини з нерухомими ковалентними зв'язками, забезпечить ефективну взаємодію сполук хрому з колагеном дерми через підвищення ступеня

структування останнього, що сприятиме отриманню шкіри з високою температурою зварювання з необхідними пружно-пластичними властивостями за зменшеної витрати сполук хрому.

Застосування сполук алюмінію у комбінації з танідами, які гідролізуються, сприятиме зміцненню поперечних зв'язків дубителів з колагеном за рахунок підвищення жорсткості поперечного зв'язку і забезпечить стійкість шкіри і хутра до дії поту і прання.

Зменшення розміру дубильних часток танідів, що конденсуються, сприятиме утворенню коротких поперечних зв'язків в процесі органічно-мінерального дублення, які необхідні для отримання шкіри з високою температурою зварювання і відповідними пружно-пластичними властивостями; забезпечить рівномірну дифузію рослинних дубителів в товщу дерми, що підвищить ефективність їх використання і дозволить зменшити витрату.

#### Список використаної літератури

1. Covington A.D. Theory and Mechanism of tanning: present thinking and future implication for industry / A. D. Covington // Journal of the Society of leather Technologies and Chemists, – 2001. – Vol. 85. – №1. – P. 24–34.
2. Горбачов А.А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук за спец. 05.19.05 «Технологія шкіри та хутра»/ А.А. Горбачов. – К.: – 2002. – 44 с.
3. Плаван В.П. Застосування квантово-хімічного моделювання для дослідження хімічної будови танідів / В. П. Плаван, А. С. Каташинський // Вісник КНУТД. – 2006. – №6. – С. 77–83.
4. Плаван В.П. Рослинне дублення. Структурні особливості танідів та їх здатність до взаємодії з колагеном дерми / В.П. Плаван, А.С. Каташинський, А.Г. Данилкович // Вісник КНУТД, 2010. – №1 (51). – С. 216–223.
5. Москва В.В. Водородная связь в органической химии. – Соросовский образовательный журнал. – 1999. – №2. – С. 58–64.
6. Collagen and Polyphenols: New Relationships and New Outcomes. Part 1. Flavonoid reactions for new tanning processes / A.D. Covington, T.H. Lilley, L. Song, C.S. Evans // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2005. – Vol. 100. – №9. – p. 325–335.
7. Heidemann E. Vergleich zwischen chrom- und vegetabilgerbung, abgeleitet aus den Bindepositionen am kollagen/ E. Heidemann // Das Leder. – 1997. – №5. – p. 99–104.
8. Плаван В. П. Дослідження взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми [Електронний ресурс] / В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, О. В. Ковтуненко // Технології та дизайн. – 2011. – №1. – Режим доступу до журн.: [http://www.nbu.gov.ua/e-journals/td/2011\\_1/2011-1.html](http://www.nbu.gov.ua/e-journals/td/2011_1/2011-1.html)
9. Heidemann E. Fundamentals of Leather Manufacture/ Eckhart Heidemann. – Darmstadt: Eduard Roether KG. – 1993. – 647 p.
10. Плаван В.П. Наукові основи технологій органічно-мінерального дублення для виробництва шкіри та хутра з поліпшеними властивостями : автореф. докт. дис. В.П. Плаван. – К.: – 2011. – 42 с.

Стаття надійшла до редакції 18.02.2013

**Новые аспекты теории комбинированного дубления кожи**

Плаван В.П.

*Киевский национальный университет технологий и дизайна*

На основании теоретического обобщения основных физико-химических закономерностей процесса дубления с учетом квантово-химических особенностей строения органических дубильных соединений различных классов, систематизированы химические взаимодействия, возникающие при комбинированном органически-минеральном дублении, и определены пути формирования улучшенных свойств кожи и меха нового ассортимента.

**Ключевые слова:** дубление, коллаген, водородные связи, ковалентные связи, взаимодействующее звено, прочность связи, температура сваривания.

**New aspects of the theory for combined tanning of leather**

V. Plavan

*Kyiv National University of Technologies and Design*

By theoretically generalizing the patterns of physical and chemical processes of organic tanning and taking into account the quantum-chemical peculiarities of the structure of different-class organic tannins, chemical interactions that occur at the combined organic-mineral tanning were systematized and the ways of improving the properties of leather and fur were determined.

**Keywords:** tanning, collagen, hydrogen bonds, covalent bonds, interacting link, bond strength, shrinkage temperature.