

СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ ПІД ЧАС ФОРМУВАННЯ ГОЛИНИ І ШКІРИ

В.І. ЛІЩУК, канд. техн. наук

А.Г. ДАНИЛКОВИЧ, д.т.н., проф.

Київський державний університет технологій та дизайну

О.Г. ЖИГОЦЬКИЙ, канд. хім. наук

Інститут колоїдної хімії і хімії води НАН України імені А.В. Думанського

При розробці сучасних технологій формування шкіряних матеріалів суттєве значення має інформація про структурні перетворення та їх взаємозв'язок з властивостями напівфабрикату на різних стадіях переробки шкірної сировини. При цьому вирішальне значення має як стан сировини, так і особливості структури колагену дерми сформованої голини, що в значній мірі визначають перебіг комплексу подальших фізико-хімічних процесів. Це пов'язано з структурною неоднорідністю, з одного боку, і високою гідрофільністю колагену дерми, з іншого боку, й зв'язаними з ними багаточисленними колоїдно-хімічними процесами і структурними перетвореннями ще до його хімічного структурування на стадії дублення.

Об'єкти та методи дослідження

Відомо відносно невелику кількість робіт, в яких досліджувався взаємозв'язок структурних особливостей і властивостей шкіри [1-3]. Причому це, в основному, стосується тонкої структури колагену дерми (мікрофібрили, фібрили, волокна), а також механічних властивостей. Разом з тим макропориста структура шкіряного напівфабрикату, має особливо велике значення в перебігу комплексу колоїдно-хімічних процесів на стадіях відмочувально-зольних і переддубильних процесів, в яких формується голина. У цьому відношенні значний інтерес з точки зору встановлення взаємозв'язку структури з властивостями можуть мати дослідження таких структурно-чутливих характеристик колагену дерми, як сорбція водяного пара, водопоглинання, дифузійні властивості, тощо.

У роботі подані результати дослідження мікроструктури сорбційно-дифузійних та фізико-механічних властивостей шкіряного напівфабрикату під час постадійного формування шкіри з використанням ресурсозберігаючої технології зі збереженням волосу.

Для проведення досліджень використані зразки напівфабрикату, отриманого зі шкур бичка після завершення технологічних обробок – відмочування, зоління, знезолювання-м'якшення, дублення згідно з розробленою та діючою технологією на підприємстві ЗАТ „Чинбар”. Сировина мокросоленого консервування після промивання при витраті води 120 % від маси сировини з додаванням 0,3 % карбонату натрію і температурі 27-28 °С (була стабільною на відмочувально-зольних процесах) підлягає двохстадійному відмочуванню. Спочатку шкіри обробляють робочим розчином, мас. %: вода – 100; карбонат натрію – 0,3 протягом 1 години. На 2-й стадії робочий розчин містив, мас. %: вода – 80; карбонат натрію – 0,5; терпенова емульсія – 0,2; ферментний препарат „basozym S-20” – 0,3; гідросульфід натрію – 0,2. Через 5 год. обробки відбирають зразки „після відмочування”. Для зневолошування до робочого розчину додають, мас. %: гідроксид кальцію – 0,3; амінний препарат „mollescal LS” – 1,0, а через 1 год. додатково дозують гідроксид кальцію – 1,0; гідросульфід і сульфід натрію, відповідно – 0,7 і 0,6. Після відділення волосу від дерми рідинний коефіцієнт системи доводять до 1,0, сульфід натрію і гідроксид кальцію відповідно до 1,2 і 3,3 %. При цьому барабан під час відмочування-зневолошування обертався постійно, а при золінні – періодично, хв.: протягом першої години – 30, другої год. – 10 і в наступні 9 год. – по 5.

Після промивання і міздріння проводять знезолування-м'якшення при температурі 34 °С з використанням, мас. %: води – 50; сульфату амонію – 3,0; ферменту протосубтіліну і ПАР по 0,05. Хромове дублення виконують після кислотного-сольової обробки при витраті води 40 % і сухого хромового дубителя 5 %.

Для порівняльного аналізу ефективності розробленої технології використано зразки напівфабрикату, отриманого за раніше існуючою технологією [4].

Структурні дослідження проведені з використанням растрового електронного мікроскопу РЕММА-102 з рентгенівським мікроаналізатором марки LZ-5, виготовлений в ОАТ “Selmi” м. Суми. Для зменшення ефекту підзарядки зразків електричним пучком прискорююча напруга електричної пушки мікроскопу складала 2,65 кВ. Якісний і кількісний мікроаналіз елементного складу виконано за допомогою рентгенівського напівпровідникового детектора з енергетичним дозволенням 200 еВ. Масові концентрації елементів ви:

Рис. 1. Електронномікроскопічні зображення поперечного перерізу шкіри після відмочування бичка (а) і зоління (б)

Зразки зразки розміром 1 мм з напівфабрикату після спиртово-ефірного зневоднювання, які закріплювались електропровідним клеєм на предметному столику. Для запобігання утворення на поверхні зразків електричних зарядів, що спотворюють зображення при електронному опромінюванні, на зрізи у камері ВУП-5М напиляють плівки срібла товщиною 3...5 нм. Глибина електронного пучка при скануванні у площині зрізу зразка складала 3 мкм відповідно до методики [5]. Абсолютна похибка визначення вмісту елементу у зразку не перевищувала 0,08 мас. долей.

Попередню підготовку зразків напівфабрикату для сорбційних досліджень по відношенню до води проводять аналогічно зразкам для електронно-мікроскопічних досліджень. Для дифузійних та фізико-механічних випробовувань зразки стандартизують при нормальних умовах (відносна вологість 65±5 %, температура 20 ±2 °С). Методика визначення сорбційних властивостей напівфабрикату описана у [6, 7], а дифузійних і фізико-механічних у [8]. Похибка при визначенні сорбційно-дифузійних і фізико-механічних показників напівфабрикату не перевищувала відповідно 5 і 10 %.

Постановка завдання

Метою даного дослідження є встановлення взаємозв'язку між структурними особливостями і комплексом колоїдно-хімічних і фізико-механічних властивостей колагену дерми при формуванні голини і шкіри.

Результати та їх обговорення

Комплексні дослідження зміни мікроструктури сорбційних характеристик як поглинання водяного пара, так і води напівфабрикатом під час формування голини і шкіри дає можливість виявити особливості звільнення структури колагену дерми від неколагенових утворень і заміну їх на кластерні водні розчини хімічних реагентів, завдяки чому формується голина зі збереженням, в значній мірі, первинної структури дерми сировини. Це зумовлено наявністю у волокнистій пористій структурі голини кластерної води, яка заповнила міжфібрилярні й міжволоконні проміжки, утворені під час зоління-знезолування, і перешкоджає суттєвому зближенню структурних елементів і консолідації всієї структури. На певному технологічному етапі формування шкіри кластерна вода витісняється відповідними хімічними реагентами. Внаслідок такого механізму формування голини і шкіри досягається значна швидкість дифузії й, відповідно, перебігу відмочувально-зольних процесів.

Аналіз рис. 1, 2 свідчить про суттєві структурні перетворення у дермі шкур при формуванні шкіри. Сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру (рис. 1а), окремі волокна якої об'єднані у пучки, між якими спостерігаються пустоти. Це знаходить своє відображення у зміні величини

вологомісткості з 81,0 % до 109 % (табл. 1). Під дією зольного розчину структура дерми ущільнюється (рис. 1б), внаслідок тимчасового структурування і утворення кальцієво-колагенових комплексів.

Під час знезолування-м'якшення виділяються з структури дерми зольні реагенти, мукополісахариди і зменшується вміст води. Такі зміни проявляються на рис. 2а у вигляді чітко окреслених пучків волокон і збільшених проміжків між ними. Під дією кислотно-сольової обробки відбувається подальше зневоднювання фібрилярної структури дерми, що зафіксовано під час хімічного структурування гідроксосульфатохромовими комплексами при дубленні (рис. 2б). У цьому випадку добре видні елементарні волокна колагену дерми, розміри яких знаходяться в межах 2 мкм, що утворюють стабілізовану капілярно-пористу структуру.

Характер поетапних структурних перетворень колагену дерми, що спостерігається на електронно-мікроскопічних зображеннях відповідних зразків зумовлює специфіку зміни їх сорбційних характеристик (табл. 1). Як свідчать експериментальні дані, між дослідженими сорбційними показниками існує добре виражений кореляційний зв'язок. Причому, під час формування голини про збільшення міжволоконних проміжків свідчить зростання як питомої поверхні, так і максимальної сорбції водяної пари та гігроскопічності.

Під час дублення, коли відбувається стабілізація максимально розпушеного колагену дерми сформованої голини, завдяки його хімічного структурування, спостерігається значне зменшення сорбційних показників. Особливо це стосується питомої поверхні дубленого напівфабрикату, внаслідок якого гідрофільні карбоксильні групи координуються у внутрішній сфері хромових комплексів, а групи основного характеру блоковані залишками аніонів хімічних сполук, що використовувались для формування голини.

Таблиця 1 – Сорбційні показники напівфабрикату на різних етапах обробки сировини

Напівфабрикат після	Питома поверхня, м ² /г	Максимальна сорбція водяного пара, %	Гігроскопічність, %	Сумарна капілярна волога при обводненні, %
відмочування сировини	47,0	45,0	57,0	81,0
зоління	119,0	48,0	59,0	93,0
знезолування-м'якшення	134,0	55,0	64,0	109,0
дублення	88,0	38,0	56,0	91,0

Дійсно, як показали результати рентгеноспектрального аналізу (таблиця 2), в процесі формування шкіри відбуваються зміни елементарного складу залежно від постадійного використання хімічних реагентів. Після відмочування шкур, під час консервування яких було використано значну кількість хлориду натрію у сировині виявляється незначний вміст хлору і сірки. Хлор відповідає залишковому консервуючому матеріалу, який знаходиться у зв'язаному стані. Його вміст поступово зменшується, а деяке збільшення після дублення зумовлено використанням хлориду натрію під час кислотно-сольової обробки голини перед дубленням. Знайдена сірка у складі відмоченої сировини

належить гідросульфїду чи сульфїду натрію, що використовуються як загострювачі під час відмочування сировини.

Таблиця 2 – Вміст у напівфабрикаті елементів з використаних хімічних реагентів

Напівфабрикат після	Вміст у дермі хімічних елементів, %			
	хлор	кальцій	сірка	хром
відмочування сировини	0,85/1,00	–	0,10 /–	–
зоління	Рис. 2. Електронномікроскопічні зображення поперечного перерізу знезоліненого напівфабрикату після знезолювання-м'якшення (а) і дублення (б)			
дублення	0,20/0,35	0,20/0,30	2,10/2,80	1,20/1,60

Примітка. Через косу лінію подано значення елементів у напівфабрикаті, отриманому за існуючою раніше технологією

Наявність кальцію у зелених зразках зумовлено використанням для диспергування фібрилярної структури колагену дерми гідроксидом кальцію, який в більшій кількості використовувався у існуючій раніше технології. Значне зростання вмісту сірки у напівфабрикаті зумовлено присутністю сульфідних сполук під час зоління. Слід відзначити нерівномірний розподіл хімічних елементів як по шарах, так і по топографічних ділянках шкіри, що виявлено проведеними раніше дослідженнями [9]. Так, вміст кальцію у щільнішій ділянці (чепрак) на 15...20 % більше порівняно з менш щільними ділянками (поли). Це може бути зумовлено більшою концентрацією функціональних груп колагену у першому випадку.

Звертає на себе увагу присутність значного вмісту кальцію у напівфабрикаті після знезолювання-м'якшення і навіть після хромового дублення. Це свідчить про наявність хімічних зв'язків кальцію з колагеном дерми внаслідок утворення між ними комплексних сполук. Вміст сірки у дубленому напівфабрикаті може бути зумовлений її наявністю у комплексах – сульфатохромовому і сульфатокальцієвому та її залишками у колоїдному стані від сульфїду натрію після зоління.

Таким чином, зміна елементного складу напівфабрикату, визначеного рентгеноспектральним аналізом, свідчить про характер зв'язків використаних хімічних реагентів з колагеном дерми та визначення повноти проведення технологічного процесу під час формування голини і шкіри.

Результати взаємодії колагену дерми з водою свідчать про досить високу гідрофільність і пористість отриманого напівфабрикату. Для надання шкіряному напівфабрикату оптимальних дифузійних і фізико-механічних властивостей необхідно в подальшому формувати структуру шкіри з певним співвідношенням її гідрофільності й пористості. При цьому суттєве значення має зменшення гідрофільності завдяки блокуванню гідрофільних груп під час обробки дисперсіями гідрофобних композицій. З цією метою використовують реагенти різного хімічного складу [10]. Наповнювачі залежно від гідрофільно-гідрофобного балансу поряд з проникненням і відкладанням переважно у крупних порах > 100 нм [7], залежно від дисперсності частинок, можуть дифундувати і відкладатись на мікрофібрилах колагену дерми, а також впливати на їх гідрофільність.

Як свідчать експериментальні дані (табл. 3), наповнення та гідрофобізація шкіряного напівфабрикату супроводжується підвищенням його товщини. При цьому пористість наповненого напівфабрикату є найнижчою внаслідок заповнення переважно крупних пор частинками синтетичних та природних наповнювачів гідрофільної природи, а у випадку гідрофобізації напівфабрикату його пористість набуває проміжного значення, що зумовлено екрануванням активних груп структурних елементів колагену дерми внаслідок їх взаємодії з аніонним полімерним пом'ягчувачем в комплексі з

мінеральними маслами Dolagen HFN фірми Zschimmer & Schwarz GmbH & Co (ФРН). Аналіз характеру залежності повітропроникності і паропроникності при порівнянні зразків не наповнених, наповнених і гідрофобізованих має протилежний характер, що свідчить про суттєвий вплив модифікаторів на характер пористої структури. При цьому підвищення повітропроникності наповненого і гідрофобізованого напівфабрикату може бути зумовлене зміною кількості й розміру мікро-, супермікро- і мезо- і макропор [6] внаслідок впливу частинок наповнювача і гідрофобізатора на розподіл пор по розмірам. Менші абсолютні значення повітропроникності не наповненого напівфабрикату зумовлені значною взаємодією між стінками мікро-, супермікро- і мезопор та їх стисканням під час зневоднювання.

Таблиця 3 – Сорбційно-дифузійні показники напівфабрикату „Краст”

Показник	Напівфабрикат „Краст”		
	не наповнений	для верху взуття	
		наповнений	гідрофобізований
Товщина, мм	1,9	2,1	2,3
Пористість, %	56,0	45,0	51,0
Паропроникність, мл/см ² ·год, з боку бахтарми	13,0	11,0	5,0
– лицьового	4,0	3,0	0,0
Повітропроникність, мл/см ² ·год, з боку бахтарми	390,0	690,0	810,0
– лицьового	340,0	570,0	680,0
Гігроскопічність, %	12,3	12,5	10,3
Вологовіддача, %	5,76	5,8	4,0
Водопромокання в динамічних умовах, хв.	9,0	7,0	510,0
Намокання, %, через 1 год	66,0	81,0	4,0
– 24 год	76,0	87,0	25,0

Разом з тим, у випадку паропроникності дифузія парів води через напівфабрикат, крім його пористості, в значній мірі залежить від гідрофільності, яка сприяє дифузії водяного пара за механізмом конденсації та наступної десорбції молекул води. Так, у випадку гідрофобізованого напівфабрикату, гідрофільність якого є суттєво меншою, при значній пористості й відзначається меншою паропроникністю (понад 2 рази) порівняно як з не наповненим, так і з наповненим напівфабрикатом. Суттєво менші значення паропроникності напівфабрикату з лицьового боку ($\geq 3,3$ рази) порівняно з бахтарм'яним боком може свідчити про сорбційно-десорбційний механізм дифузії процесу паропроникності й, відповідно, зміну пористої структури напівфабрикату за товщиною, а саме інтегральне зростання розміру пор від поверхні лицьового до бахтарм'яного шару. В той час як низька поверхнева гідрофільність гідрофобізованого напівфабрикату призводить до відсутності паропроникності з його лицьового боку. Оздоблення суттєво зменшує вплив пористої структури на дифузійні характеристики парів води. Так, після акрилового покриття напівфабрикату і нітроцелюлозної фіксації

покриття водною емульсією повітропроникність як не наповнених, так і наповнених й гідрофобізованих зразків зменшується до 1,1...5,0 мл/см²·год залежно від товщини покриття.

Суттєвий вплив має гідрофільність структури напівфабрикату на його гігроскопічність, водопомокання і намокання після наповнення і гідрофобізації. Так, гідрофобізований напівфабрикат промокає за 8,5 год і намокає за 24 год лише на 25 %, в той час як негідрофобізовані зразки промокають за 7 хв. і намокають на 66...81 % за 1 год. Отримані значення вологовіддачі свідчать про значну гідрофільність колагенової структури.

Таким чином, наповнення чи гідрофобізація хромового напівфабрикату супроводжується зміною його пористості, а також суттєвою зміною гідрофільності, що визначає характер зміни сорбційно-дифузійних показників сформованої шкіри. Ці зміни в найбільшій мірі проявляються у випадку гідрофобізації напівфабрикату.

Подальші дослідження кінетики зміни фізико-механічних властивостей обводненого напівфабрикату дає можливість виявити наявність подальших структурних змін колагену дерми. З отриманих експериментальних даних (рис. 3) видно, що кінетичний характер зміни досліджених властивостей напівфабрикату в значній мірі залежить від виду технологічної обробки та тривалості попереднього обводнення. Специфічний характер залежностей фізико-механічних показників, що аналізуються щодо намокання, спостерігається через 1...3 год. Причому, якщо у випадку ненаповненого напівфабрикату зменшення межі міцності від початкової (30...32 МПа) супроводжується зростанням деформованості, то наповнений і гідрофобізований напівфабрикат характеризуються зростанням міцності при суттєво менших значеннях деформації. Це зумовлено легкою дифузією і значним водопоглинанням ненаповненим напівфабрикатом, яке практично не змінюється

протягом 8 год, в той час як гідрофобізований напівфабрикат проявляє значно менше водопоглинання, що поступово збільшується до 20 % протягом 8 год. Можливо у випадку гідрофобізації напівфабрикату невеликі кількості води до 15 % не проявляють розклинюючого ефекту у пучках волокон і внаслідок підсилення пластифікаційного ефекту води послаблюється взаємодія лише між пучками фібрил, полегшується їх орієнтація і деформованість зразка і, відповідно, й міжфібрилярна взаємодія, що супроводжується підсиленням міцності. Цією причиною, можливо, зумовлено підвищення гідротермічної стійкості гідрофобізованого напівфабрикату до 107 % після його перебування у атмосфері 100 %-ї вологості при температурі 60 °С. В той час як ненаповнений і звичайно наповнений напівфабрикат проявляє деяке зниження цього показника. Через 3 год обводнення ненаповнених зразків спостерігається незначне зростання міцності, після значного її зниження, що може бути зумовлене додатковим

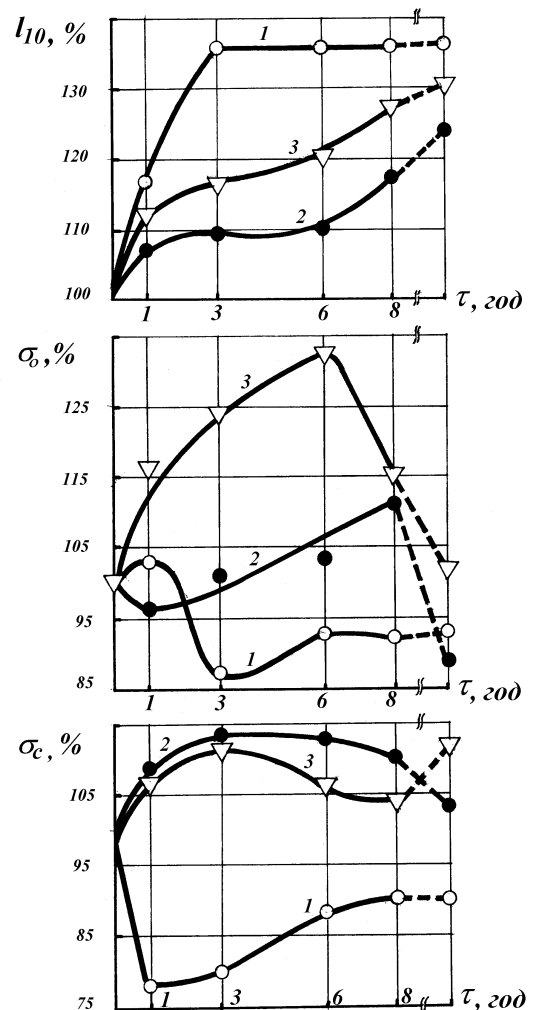


Рисунок 3 – Кінетика зміни фізико-механічних показників напівфабрикату після обводнення не наповненого (1), звичайного наповнення (2), гідрофобізації (3): видовження при 10 МПа l_{10} , межа міцності відповідно при одинісному σ_0 і сферичному σ_c розтягуванні

структуруванням дерми внаслідок підвищення основності гідрокосульфатохромових комплексів на волокні під впливом зміщення рН дерми в бік нейтрального значення.

Таким чином, з голини, що сформована під час зневолошування-зоління за розробленою технологією, можна отримувати високоеластичний напівфабрикат з необхідними властивостями. За комплексом досліджених фізико-механічних властивостей отриманий напівфабрикат має високу міцність і еластичність, що дозволяє його використовувати на шкіри для верху взуття.

Висновки

Досліджено комплекс фізико-хімічних перетворень колагену дерми методом скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської спектроскопії та фізико-хімічними методами аналізу на різних технологічних етапах обробки сировини. Встановлено, що структурні перетворення колагену полягають у диференційному поділі його волокнистої структури на елементарні волокна і мікрофібрили при звільненні їх від неколагенових утворень й суттєво впливають на сорбційно-дифузійні характеристики шкіряного напівфабрикату. Проведені дослідження показують, що санітарно-гігієнічні властивості шкіряного напівфабрикату визначаються співвідношенням гідрофільно-гідрофобного балансу його внутрішньої структури і пористості. Встановлено збільшення пористості при формуванні голини, що виражається в зміні питомої поверхні з 47 до 134 м²/г, а після дублення до 88 м²/г при пористості напівфабрикату 56 %. Сформований напівфабрикат „Краст” з досить високими фізико-механічними показниками за технологією зневолошування-зоління-дублення, що діє на ЗАТ „Чинбар”, дає можливість перетворювати його в шкіри для верху взуття з досить високими сорбційно-десорбційними характеристиками. Гідрофобізований напівфабрикат стійкий до дії води з водопомоканням 8...9 год при високій пористості (48...53 %) і повітропроникності (680...800 мл/см²·год) та збереженні міцності в гіротермічних умовах. Цей вид напівфабрикату використовується для виробництва шкіри „Водограй”, що знаходить застосування для виготовлення робочого і військового взуття, що експлуатується в умовах підвищеної вологості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Данилкович А.Г. Ефективність використання колагену дерми при його структуруванні // Вісник КНУТД.– 2002.– № 1.– С. 182-185.
2. Reich G. Herstellung und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von Leder // Leder & Häute Markt.– 2002.– N 10.– S. 31-39.
3. Vaculik J. Die Faserstruktur in den einzelnen Stadien der Lederherstellung und ihr Zusammenhang mit den mechanischen Ledereigenschaften // Leder & Häute Markt.– 2001 .– 2.– S. 25-33.
4. Справочник кожевника (технология)/ Под ред. Н.А. Балберовой.– М.: Легпромбытиздат, 1986.– 272 с.
5. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ / Дж. Гоулдстейн, Д. Ньюбери, П. Эчлин и др.; Пер. с англ. Р.С. Гвоздоверр, Л.Ф. Комоловой.– М.: Мир, 1984.– Т. 1.– 303 с; Т. 2 – 351 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость.– М.: Мир, 1984.– 306 с.
7. Луцык Р.В., Малкин Э.С., Абаржи И.И. Тепло- и массообмен при обработке текстильных материалов.– К.: Манускрипт, 1993.– 344 с.
8. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра.– К.: КДУТД, 1999.– 428 с.
9. Лишук В.И., Данилкович А.Г., Журавский В.А. Поглощение минеральных веществ кожей при золении // Кожев.-обув. пром-сть.- 1991.– № 2.– С. 29-31.
10. Бернштейн М.М. Повышение водостойкости кож хромового дубления путём импрегнирования полимерами // В кн.: Водостойкость юфтевой обуви.– М.: Легкая инд.– 1980.– С. 71-80.