

УДК 675.041; 675.024.7

ЗАСТОСУВАННЯ ТАНІДІВ СУМАХУ ДЛЯ ПОЛІПШЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ШКІР

В.П. ПЛАВАН

Київський національний університет технологій та дизайну

Досліджували можливість і доцільність використання танідів сумаху для комбінованого дублення ортопедичних шкір з метою поліпшення їх експлуатаційних властивостей. Шкіра має високу стійкість до старіння і показники фізико-хімічних властивостей, що відповідають вимогам нормативно-технічної документації, після попереднього дублення сполуками фосфонію і основного дублення танідами сумаху і сполуками алюмінію. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що взаємодія танідів сумаху з колагеном відбувається через утворення водневих зв'язків між гідроксильними фенольними групами танідів і аміногрупами колагену дерми або із залученням карбонільних груп танідів

Таніди сумаху, або скумпії отримують із листя низькорослих дерев (чагарників) виду *Rhus Coriaria*. Цей вид дерев походить із країн Південної Європи і Середземномор'я (Греція, Кіпр, Туреччина, Болгарія, Хорватія, Чорногорія, Італія) [1]. Історія використання сумаху як дубильного матеріалу нараховує не один десяток століть. Ще Єгиптяни та Античні Греки використовували сумах спочатку для фарбування шерсті, а пізніше і як дубильний матеріал. В середньовічні часи сумах культивували араби Палестини. Саме завдяки екстракту сумаху здобула популярність і цінність кольорова дублена шкіра з Марокко і Кордовану (аналог сап'яну). За радянських часів Україна посідала перше місце в СРСР по заготівлі танідів сумаху [2]. В Україні чагарники сумаху широко розповсюджені в Криму і Причорномор'ї.

Таніди сумаху відносяться до класу тих, що гідролізуються, до групи галотанінів. Порівняно з іншими дубильними матеріалами, вони мають свої особливості, а саме, сумах дуже чутливий до нагрівання – розкладається з утворенням галової кислоти. Зазвичай, листя сумаху містить біля 30% дубильних речовин. Крім того до складу сумаху входять галова кислота, глюкоза, хлорофіл і мінеральні солі. Авторами [3] встановлено, що оптимально збирати листя сумаху в середині липня, коли вони вміщують максимальну кількість танідів. Сунити листя варто при температурі 35°C. Оптимальні умови для екстрагування танідів із листя: температура 60°C, рН води 3,4 – 4,6.

Автори [4] пропонують застосовувати таніди сумаху для обробки свинячих шкір. Обробку танідами сумаху проводили для отримання одягових і галантерейних шкір [5] із сировини великої рогатої худоби. Шкіра після обробки танідами сумаху виходить дуже легка, м'яка, з приємним грифом і гладким пришитим лицем. Така шкіра гарно фарбується як аніонними так і основними барвниками. Шкіра, оброблена танідами сумаху, має високу стійкість до світла, до окислення та до дії поту. Антиоксидантні властивості сумаху надає присутність галової кислоти.

Об'єкти та методи дослідження

Для розробки технології комбінованого дублення із застосуванням танідів сумаху для дублення використали голину зі шкур великої рогатої худоби товщиною 2-2,2 мм, отриману за типовою методикою [6]. Для підготовки голини до рослинного дублення замість сполук хрому і емульсійної обробки застосували 2-3% *тетракісгідроксиметилфосфонію* сульфату (THPS).

Це препарат на основі маскованих, багатофункціональних сполук фосфонію, який має такі переваги як високі дубильні властивості, низька токсичність, висока здатність до біодеградації, відсутність металів [7]. При потраплянні в навколишнє середовище THPS швидко окислюється до трисгідроксиметилфосфін оксиду (ТНРО), який має дуже низьку акватоксичність.

Крім того, сполуки фосфонію проявляють сильні антибактеріальні властивості, що сприяє отриманню ортопедичних шкір, стійких до дії поту і мікроорганізмів. Витрата танідів склала 10 % від маси голини. Витрату сполук алюмінію змінювали від 1 до 5 % в перерахунку на Al_2O_3 . Як контрольний варіант використали шкіри, отримані за типовою технологією виробництва юхти протезної. Цей варіант обробки передбачав попереднє хромування голини 0,5% Cr_2O_3 , обробку хромованого напівфабрикату емульсіями жирів і основне дублення рослинними дубителями (10% танідів).

Для з'ясування хімічного складу зразків напівфабрикату визначали: вміст вологи, мінеральних речовин, речовин які екстрагуються органічними розчинниками, рН хлоркалієвої витяжки, вміст загальних водовимивних речовин згідно [8]. Визначення температури зварювання напівфабрикату і показники, що характеризують механічні властивості напівфабрикату (межа міцності при розтягуванні, відносне видовження при розриванні) проводили згідно [8].

Для дослідження природи взаємодії танідів сумаху з колагеном використовувався метод інфрачервоної спектроскопії. Як модель колагену використали желатинові плівки. Для отримання плівки в 0,5%-вий розчин желатину при температурі 35°C вводили 10% танідів від маси колагену. Утворений розчин виливали на спеціальну тефлонову підложку і залишали на добу для висихання при звичайній температурі. Товщина утвореної плівки 0,1 мм. ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на універсальному Фур'є-ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина). ІЧ-спектри поглинання вивчали в області частот 400...4000 cm^{-1} (рис. 2). Інтерпретацію спектрів здійснювали з використанням таблиць характеристичних частот поглинання різних груп атомів та літературних джерел [9].

При вивченні старіння шкіри використовують різні методи: тривале зберігання, вплив плісені, дія окиснення, опромінення сонячними чи ультрафіолетовими променями. Стійкість шкір до старіння визначали методом окислення в системі іон міді – пероксид водню [10-11]. Зразки шкір оброблялись протягом 10 діб 3%-вим розчином пероксиду водню, що містив $5 \cdot 10^{-4}$ М мідного купоросу. Після кожного періоду обробки визначали температуру зварювання шкір. Також були визначені фізико-механічні показники зразків шкір до та після окиснення (Табл.1). Шляхом порівняння вихідних показників фізико-механічних властивостей та хімічного складу шкір різних способів комбінованого дублення з показниками випробувань після окиснення перекисом водню оцінювали стійкість до старіння.

Постановка завдання

Мета роботи – формування високих експлуатаційних властивостей шкір в процесі комбінованого дублення голини ВРХ із застосуванням танідів сумаху і сполук алюмінію з попередньою обробкою сполуками фосфонію. Актуальність роботи полягає у необхідності розширення асортименту рослинних дубителів, які сприяють формуванню стійкості шкір до окислення.

Результати та їх обговорення

На рис. 1 показані ІЧ-спектри желатинових плівок оброблених танідами пірокатехінового (мімоза) і пірогалолового класу (сумах). При порівнянні ІЧ спектрів желатину вихідного і обробленого танідами мімози можна спостерігати збільшення смуг поглинання при 3000...3300, 1639...1649,

1530...1535 cm^{-1} . Такі зміни напевне відображають взаємодію між функціональними групами танідів мімози і колагену, а саме збільшення кількості міжмолекулярних водневих зв'язків за участю гідроксильних груп танідів мімози і аміногруп колагену.

Рослинні дубителі сумах і мімоза відрізняються за хімічною будовою. На відміну від танідів мімози, таніди сумаху містять в своїй структурі карбонільні групи [1]. Як видно з рис. 1, відмінності у спектрах цих танідів спостерігаються у низькочастотній області (1500-600 cm^{-1}). В спектрі желатину, обробленого танідами сумаху, на відміну від спектру желатин-мімоза, має місце збільшення напівширини смуги при 1200 cm^{-1} і збільшення оптичної густини при частоті 1032 cm^{-1} для сумаху, порівняно з мімозою, що може відповідати асиметричним і симетричним валентним коливанням $\text{O}=\text{C}-\text{O}-$ групи в ароматичних сполуках, або валентним коливанням зв'язку $\text{C}-\text{OH}$ (фенольний). Крім того, з'явилися чітко виражені смуги з частотою коливань 1360..1400 cm^{-1} , (обертон на частоті 1700 cm^{-1}), які напевно відповідають плоским деформаційними коливаннями асоційованих груп $-\text{OH}$.

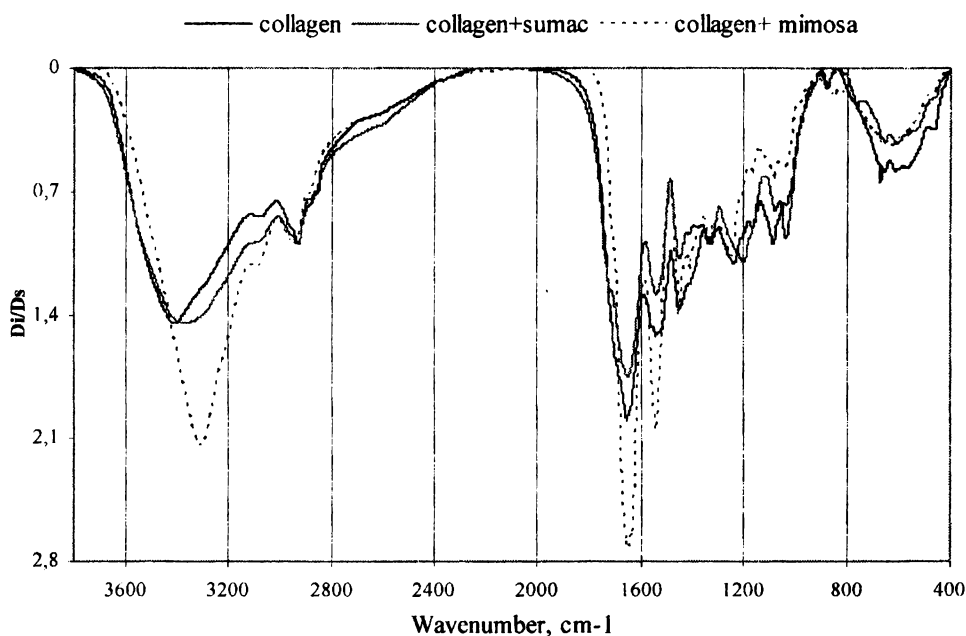


Рис. 1. Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень колагену до та після обробки рослинними дубителями

Для целюлози та її похідних спостерігається яскраво визначена смуга при 1161 cm^{-1} , що належить асиметричним валентним коливанням містка $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ [12]. В спектрі желатину, обробленого танідами сумаху смуга поглинання з частотою 1162 cm^{-1} відсутня, на відміну від желатину вихідного і обробленого танідами мімози, що може бути результатом участі груп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ сумаху у взаємодії з колагеном, або наслідком гідролізу танідів сумаху з утворенням галової кислоти.

Таким чином, можна зробити висновок про те, що взаємодія танідів мімози відбувається за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміногрупами колагену дерми. Взаємодія танідів сумаху відбувається як за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміногрупами колагену дерми так і шляхом встановлення координаційних зв'язків за участю карбонільних груп танідів і колагену дерми.

З даних табл. 1 видно, що більшу температуру зварювання мають шкіри, які оброблялися танідами мімози (104-107°C), у порівнянні зі шкірами, які оброблялися танідами сумаху (84-87°C) за умов однакової витрати сполук алюмінію. Для підвищення гідротермічної стійкості шкір їх після обробки танідами обробляли сполуками алюмінію. Із збільшенням витрати сполук алюмінію спостерігається підвищення температури зварювання шкір, які оброблялися танідами сумаху, до 106°C. Витрата сполук алюмінію 3% забезпечує отримання шкір, подібних до шкір з попередньою обробкою сполуками хрому. Температура зварювання шкір видублених сумахом після обробки сполуками фосфонію складає 96,0°C, межа міцності – 13,7 МПа, відносне видовження при навантаженні 9,8 МПа – 64,0%. Тобто, за пружно-пластичними властивостями шкіри відповідають вимогам ГОСТ до лимарно-сідельної юхти (межа міцності не менше 12 МПа, видовження при навантаженні 9,8 МПа не менше 60%).

Таблиця 1. Фізико-механічні властивості шкір

Варіант	Дубитель	Витрата, %	Температура зварювання, °C	Межа міцності, МПа	Відносне видовження, %	Повітропроникність, $\frac{cm^3 \cdot h}{cm^2}$	Пористість, %
K1	Мімоза Cr ₂ O ₃	10 0,7	<u>106,0</u> 34	<u>17,9</u> –	<u>94,5</u> –	1665,5	56,8
K2	Сумах Cr ₂ O ₃	10 0,7	<u>97,0</u> 48	<u>16,0</u> 3,3	<u>70,5</u> 25,0	1369,4	51,6
1	Мімоза Al ₂ O ₃	10 1,0	<u>104,0</u> 32	<u>14,0</u> –	<u>76,5</u> –	1952,1	58,0
2	Сумах Al ₂ O ₃	10 1,0	<u>84,0</u> 51	<u>13,4</u> 6,7	<u>68,5</u> 100,0	2005,3	58,1
3	Мімоза Al ₂ O ₃	10 2,0	<u>107,0</u> 37	<u>12,4</u> –	<u>78,0</u> –	1478,8	56,7
4	Сумах Al ₂ O ₃	10 2,0	<u>87,0</u> 53	<u>13,7</u> 10,7	<u>75,0</u> 90,0	1394,3	56,3
5	Сумах Al ₂ O ₃	10 3,0	<u>96,0</u> 50	<u>13,7</u> –	<u>78,5</u> –	1774,6	63,9
6	Сумах Al ₂ O ₃	10 5,0	<u>106,0</u> 48	<u>13,1</u> 2,1	<u>71,0</u> 10,0	1900,4	60,0

Фізико-механічні і гігієнічні властивості шкір безпосередньо пов'язані з її хімічним складом. В табл. 2 наведені результати визначення хімічного складу шкіри. Як видно з наведених даних, шкіри, які оброблялися танідами сумаху мають більший вміст мінеральних речовин, ніж шкіри, які оброблялися танідами мімози, що напевне пояснюється наявністю сторонніх домішок в рослинному дубителі сумаху. Крім того, із збільшенням витрати сполук алюмінію закономірно підвищується вміст мінеральних речовин

Вміст речовин, які екстрагуються органічними розчинниками для шкір, які оброблялися танідами сумаху, значно не відрізняється. Загальний вміст водовимивних речовин вищий для шкір, які оброблялися танідами сумаху, ніж танідами мімози. Напевне через високий вміст нерозчинних речовин в рослинному дубителі сумаху, що обумовлюється способом його одержання.

Крім того, із збільшенням витрати сполук алюмінію спостерігається збільшення кількості загальних водо вимивних речовин, що цілком логічно.

Найбільш характерною ознакою готової шкіри, яка відрізняє її від сировини, є відношення до дії води. Досить повного та ясного уявлення про сутність цієї відмінності немає до цих пір. На думку О. М. Михайлова, ефект дублення характеризується не тільки підвищенням термостійкості та механічної міцності колагену, а також проявляється у зменшенні здатності колагену до набухання. Взаємодія колагену з водою являється наслідком гідратації, дифузійного набухання, змочування та капілярної конденсації [13].

Таблиця 2. Фізико-хімічні властивості шкіри

Показник	Варіант								
	K1	K2	1	2	3	4	5	6	
Вміст в шкірі, %:									
– мінеральних речовин	3,7	3,8	3,7	3,9	3,5	4,0	7,1	7,3	
– речовин, які екстрагуються органічними розчинниками	8,9	6,5	6,7	6,9	7,2	6,0	7,5	7,3	
– загальних водовимивних	2,5	2,6	2,2	4,0	4,0	4,7	6,9	6,9	
pH хлоркалієвої витяжки	4,3	4,3	5,3	4,0	3,8	3,8	3,7	3,6	

Заповнення водою капілярів дерми характеризується капілярним намоканням, що визначається кількістю води, яку поглинає шкіра вологістю 18% за 2 години. Процеси гідратації та дифузійного набухання характеризують показником молекулярного намокання, що визначається кількістю води, яку поглинає той же зразок шкіри в наступні 22 години. Величина капілярного намокання та її змінення внаслідок дублення обумовлюється об'ємом пор, тобто формуванням об'єму дерми. В зв'язку з тим, що дублення мало впливає на гідратацію колагену, молекулярне намокання дерми характеризує дифузійне набухання, а в його зменшенні проявляється ефект дублення. Однак треба враховувати, що певна похибка може виникнути внаслідок неповного заповнення капілярів водою та зміни розмірів пор при набуханні. На рис. 2 наведені дані, що певною мірою підтверджують наявність структурних перетворень дерми під час обводнення шкіри комбінованого дублення. Як відомо, визначення пористості проводять шляхом обробки шкіри у керосині. При цьому відсутнє набухання структурних елементів дерми і речовин які в ній містяться. Тому незважаючи на збільшення пористості шкір сумарного дублення, капілярне обводнення дерми зменшується, що позитивно позначатиметься на експлуатаційних властивостях шкір.

Зміну властивостей шкіри після штучного старіння визначали по зміні температури зварювання і фізико-механічних показників (Табл. 1). Аналіз результатів показує, що під час окиснення відбувається зниження температури зварювання і межі міцності напівфабрикату, що свідчить про часткове його роздублювання.

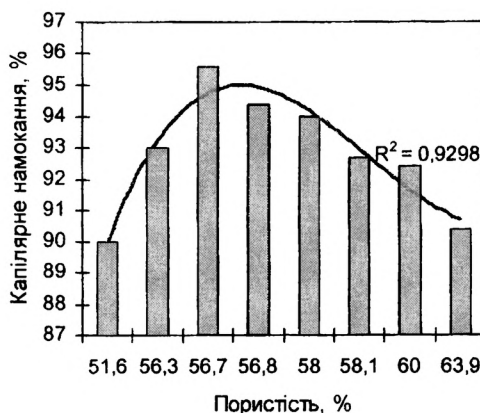


Рис. 2. Залежність капілярного намокання шкіри від її пористості

Температура зварювання дослідних шкір, для обробки яких були використані таніди сумаху, зменшилася в середньому на 45,2%, що менше ніж для шкір контрольного варіанту обробки (50,5%), на відміну від шкір, які оброблялися танідами мімози, де зниження температура зварювання склало 66,8 %. Із збільшенням кількості сполук алюмінію для дублення стійкість шкір до окиснення погіршується. Напевне це пояснюється збільшенням кількості вільної кислоти в структурі дерми. Про що свідчить також значення рН хлоркалієвої витяжки.

Шкіри, для дублення яких було використано таніди сумаху у кількості 10% і сполуки алюмінію у кількості 1-2% (в розрахунку на Al_2O_3) після окиснення мали межу міцності вищу (у середньому 8,7 МПа), ніж шкіри контрольного варіанту обробки (3,3 МПа), що свідчить про їх вищу стійкість до старіння. Вочевидь, це пояснюється механізмом процесу дублення.

Висновки

З аналізу фізико-хімічних властивостей рослинного дубителя сумаху зроблено висновок про те, що сумах має достатню високу доброякісність і задовільні дубильні властивості, а тому може використовуватись для дублення шкір.

Стабільніші властивості у часі показують шкіри, для дублення яких було використано таніди сумаху у кількості 10% і сполуки алюмінію у кількості 1-2% (в розрахунку на Al_2O_3). Вочевидь, це пояснюється механізмом процесу дублення. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено, що взаємодія танідів сумаху відбувається як за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами фенольного характеру танідів і аміногрупами колагену дерми так і шляхом встановлення координаційних зв'язків за участю карбонільних груп танідів.

Запропоновані технології являється екологічно безпечнішими через відсутність сполук хрому у виробництві шкір та завдяки застосуванню речовин, які легко біологічно розкладаються. Крім того, отримання танідів сумаху не вимагає знищення дерев, що позитивно впливатиме на стан навколишнього середовища.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bertnet R. Alcuni punti di vista teorici sui tannini in generale. Gambier, Mirabolano, Tara e Sommacco/Cuoio, Pelli, Materie Concianti, 2001. – Vol. 77, – №4, – p. 159-165.
2. Меженинов М.Ю., Краснухин М.Н., Егоров Б.А. Производство растительных дубильных экстрактов. – М.: Ростехиздат, – 1962. – 291 [1] с.
3. Ораčić Ivan. Kemijska i tehnološka svojstva tanina iz lišća domaceg ruja. (Rhus cotinus L.) /Glas. Šumske pokuse, 1972, Vol.16, p. 5-104.
4. Glozic Berislav. Primjena rujevog ekstrakta kod prerade svinjskih koža/ Koža I obuća, 1960, Vol. 9, №3, p. 73-77.
5. Tyl Henryk. Garbowanie skòr sumakien produkcji krajowej /Przege. skòrzany, 1963, Vol.18, №3, 61-62.
6. Справочник кожевника (технология) / Н.А. Балберова, А.Н. Михайлов, Е.И. Шуленкова, В.А. Кутыин; Под. ред. Н.А. Балберовой. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.
7. THPS Pretreatment before tanning (Chrome or Non-Chrome). V. Plavan, V. Valeika, O. Kovtunenka, J. Shirvaityte// *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, Vol. 93 (5), 2009, p. 186-192.
8. Данилкович А.Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. – К.: Фенікс, 2006. – 338 с.
9. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир. 1965. – 216 с.

10. Deasy Clara, Michele Sister. A study of the oxidative degradation of gelatine and collagen by aqueous hydrogen peroxide solutions / Journal of the American Leather Chemists Association, 1965. – Vol.60. – №11. – p. 665-674.
11. Deasy Clara. Degradation of collagen by metal ion-hydrogen peroxide systems / Journal of the American Leather Chemists Association, 1967. – Vol. 62. – №4. – p. 258-269.
12. Целлюлоза и ее производные. Т.1 /Под ред. Н. Байкльза, Л. Сегала. – М.: Мир, 1974. – С. 10-29.
13. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. – М: Гизлегпром. – 1953. – С. 397-626.

Надійшла 09.07.2010

УДК 678.664+667.613.5

ДЕГРАДУЮЧІ ПІНОПОЛІУРЕТАНИ НА ОСНОВІ ЛАКТОЗИ

І.В. ЯНОВИЧ, О.Р. АХРАНОВИЧ, Л.А. МАРКОВСЬКА, Ю.В. САВЕЛЬЄВ

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

Синтезовано деградуючі пінополіуретани на основі природного вуглеводу – лактози, досліджено процеси деструкції синтезованих пінополіуретанів та досліджено характер взаємодії ізоціанатного та вуглеводного компонентів у складі ізоціанатних прекурсорів, які використовуються при синтезі пінополіуретанів

Розвиток хімічної промисловості викликав появу багатьох синтетичних матеріалів, стійких до умов навколишнього середовища. Як наслідок, після закінчення строку експлуатації такі матеріали перетворюються на «полімерне сміття». Традиційними напрямками утилізації полімерних матеріалів є рециклінг, спалювання та захоронення у ґрунт, але кожен з них має свої недоліки. Високі вимоги екологічної безпеки, пред'явлені до полімерів, викликають необхідність використовувати нові методи утилізації полімерних відходів, шляхом їх розкладання під дією різних біотичних і абіотичних факторів довкілля. Наслідком впливу абіотичних факторів є кислотний і лужний гідроліз, окиснення, фотодеструкція; біотичних – гідроліз за участю продуктів метаболізму мікроорганізмів та ферментативний гідроліз та окиснення [1]. Це, в свою чергу, спрямовує науковців на розробку нових синтетичних матеріалів, що здатні руйнуватися в умовах навколишнього середовища.

Здатність полімерів руйнуватися залежить від ряду їх структурних характеристик, найбільш важливими з яких є хімічна структура полімеру, молекулярна маса, розгалуженість макроланцюга (наявність та природа бокових груп), надмолекулярна структура.

Більшість синтетичних полімерів, навіть при їхньому захороненні в ґрунт, вимагають для розкладання дуже тривалого терміну, що може тривати десятиліттями. В той час природні сполуки - вуглеводи (дисахариди, полісахариди, зокрема целюлоза, крохмаль, хітин та інші) протягом кількох місяців розкладаються з утворенням низькомолекулярних сполук безпечних для людини і природи.

Введення до синтетичного полімеру природного компонента уможливорює поєднання необхідних механічних властивостей та, гіпотетично, здатності до деградації [2].