

соединениями. Показано, что при применении для нейтрализации гидролизата ПВА кальцийсодержащих соединений целесообразно использовать метод

последовательной (двухступенчатой) нейтрализации: на первой ступени - карбонатом кальция до $\text{pH} = 4$, на второй - гидроксидом кальция до $\text{pH} = 7$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов Г.А., Липатова И.М., Рыбин Н.В., Индейкин Е.А., Могилевич М.М., Ермолаева Н.А. Синтетический полимер для шлихтования / Текстильная химия. - 1994, 1(5), с. 33-38.
2. Смирнов Г.А., Курилова В.А., Индейкин Е.А., Рыбин Н.В., Могилевич М.М., Молчанова Е.В. Сополимеры винилового спирта и винуацетата для шлихтования хлопчатобумажной пряжи / Текстильная химия. - 1995, 2(7), с. 66-69.
3. Крешков А.П. Основы аналитической химии. - М.: Химия, 1965, т. 2. - 376 с.

*Институт химии неводных
растворов РАН, г. Иваново*

*Ярославский государственный
технический университет, г. Ярославль*

Получено 15.07.96 г.

HETEROGENEOUS NEUTRALIZATION OF THE PRODUCTS OF ACID HYDROLYSIS OF POLYVINYL ACETATE BY COMPOUNDS OF ZINC AND CALCIUM

G.A.Smirnov, E.A.Indejkin, N.B.Rybin, E.B.Kostruykova

To develop a process of preparation of polyvinyl alcohol-polyvinyl acetate co-polymer by hydrolysis of polyvinyl acetate in aqueous dispersion by catalysis with *o*-phosphorous acid, heterogeneous neutralization of hydrolysis products of polyvinyl acetate by compounds of Zn and Ca is investigated. Composition of the neutralization products (both aqueous and solid phases) is determined. The products of polyvinyl acetate hydrolysis are shown to be purified of phosphate ions using zinc oxide, zinc-containing waste product, calcium carbonate and calcium hydroxide.

УДК 675.015.2:675.024

ИССЛЕДОВАНИЕ ДУБЯЩЕГО ДЕЙСТВИЯ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

В.И. Чурсин

Рассмотрены характер и механизм дубящего действия новых органических дубителей и традиционных хромовых солей с точки зрения непространственной структуры дермы. Показана зависимость степени усадки дермы при высушивании от температуры сваривания. Даны рекомендации по критериям подбора новых дубящих материалов.

Эффективность того или иного дубящего соединения в практическом смысле означает получение полуфабриката и кожи с определенными физико-механи-

ческими характеристиками. Кроме того, обработка белковых материалов реакционноспособными органическими соединениями приводит к повышению

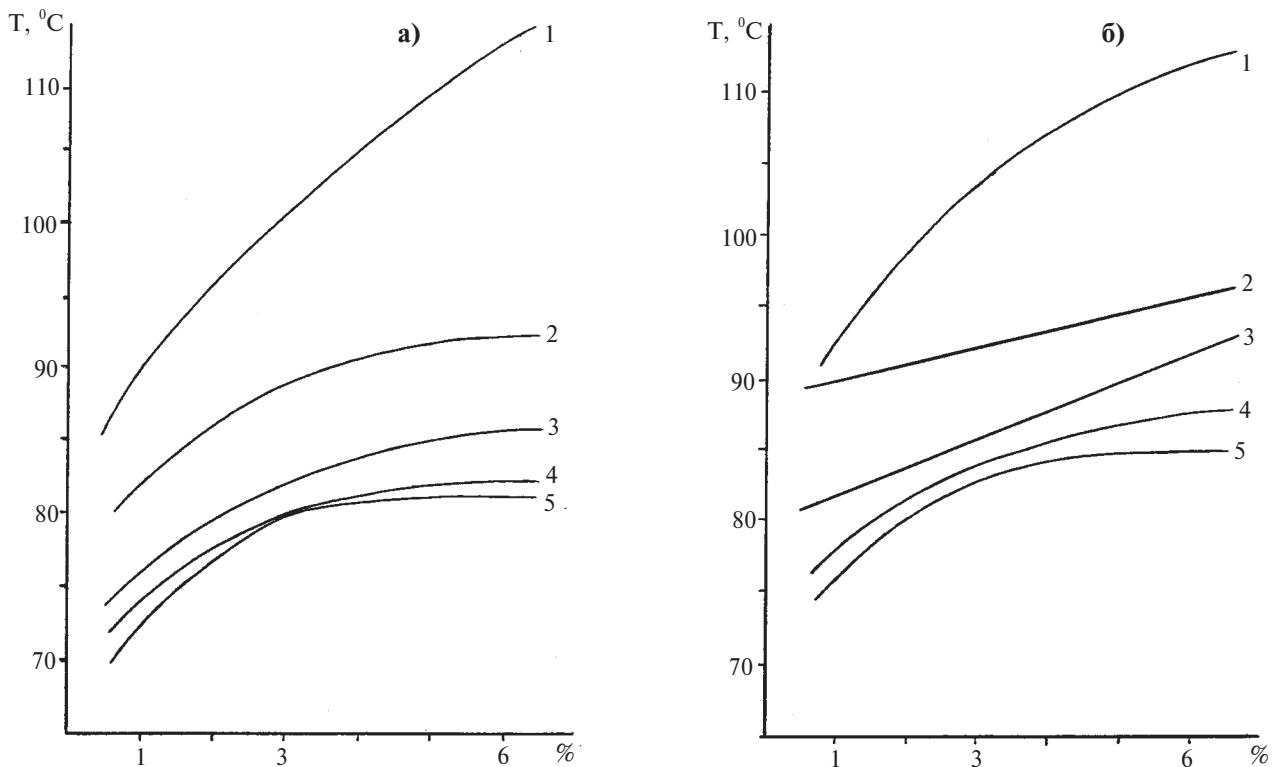


Рис. 1. Зависимость температуры сваривания от расхода дубителей: **а)** непосредственно после дубления; **б)** после пролежки - для образцов, обработанных: 1 - хромовым дубителем, 2 - формальдегидом, 3 - глиоксалем, 4 - ЛИКИ-20, 5 - карбамолом ЦЭМ

температуры сваривания, что обусловлено межмолекулярным взаимодействием этих соединений с функциональными группами коллагена [1, 2]. В то же время сложность и многофакторность рассматриваемых вопросов вынуждает исследователей вновь обращаться к изучению характера и механизма дубящего действия как традиционных, так и новых, в том числе органических, дубителей.

В настоящей работе представлены материалы исследования дубящей способности метилольных и альдегидных соединений, которые все активнее используются на кожевенных предприятиях взамен солей хрома. Методика подготовки образцов и технология обработки голя, желатины и продуктов растворения коллагена достаточно подробно описаны в работе [2]. В качестве реакционноспособных соединений испытывали: формальдегид, глиоксаль, карбамол ЦЭМ, ЛИКИ-20 (тетрагидроксиметилдиамид янтарной кислоты).

Априори можно утверждать, что альдегидные дубители, обладая меньшими размерами, быстрее проникают в структуру к активным группам, что обуславливает практически полную их фиксацию. Как следует из рис. 1, после пролежки в течение 24 часов зависимость температуры сваривания полуфабриката от расхода дубителей для альдегидов приближается к прямолинейной, что косвенно подтверждает практически полное связывание их с коллагеном с образованием поперечных связей. Большой наклон прямой для глиоксаля обусловлен, на наш взгляд, бифункциональностью этого соединения.

В случае метилольных соединений, как и для хромового дубителя, пролежка после дубления хотя и приводит к увеличению температуры сваривания на 4-5 °С, но не влияет на форму кривой, что объясняется не только диффузионными процессами, но и стерическими затруднениями, которые не обеспечивают полного связывания этих дубителей с участием обеих функциональных групп.

На рис. 2 приведены кривые растяжения образцов голя, обработанного исследуемыми дубителями. Как видно, наибольшей прочностью характеризуются образцы, выдубленные карбамолом ЦЭМ и ЛИКИ-20. В то же время полуфабрикат хромового дубления имеет более высокие показатели удлинения. Анализируя полученные результаты, можно предположить, что при хромовом дублении образуется незначительное число достаточно прочных связей, которые, ввиду достаточной длины (0,80 нм) мостика, не вызывают затруднений при ориентации макромолекул коллагена под действием нагрузки. Для метилольных дубителей более вероятно образование большего числа низкоэнергетических связей, что затрудняет соответствующую ориентацию макромолекул. Если принять во внимание расстояние между отдельными полипептидными цепями в молекуле коллагена (0,45 нм) и размеры молекул формальдегида, глиоксаля, ЛИКИ-20 (соответственно, 0,25 нм, 0,50 нм, 0,70 нм) [1, 2], то становится очевидным, что для напряжения связей с участием хромового дубителя должен быть пройден более длительный период ориентации.

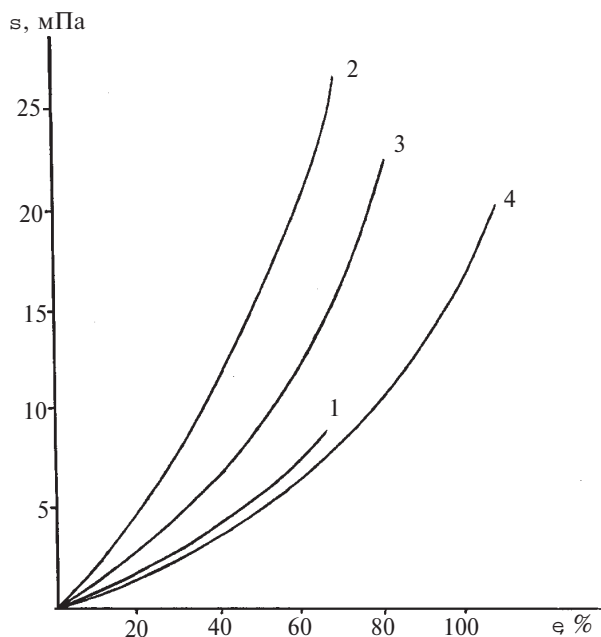


Рис. 2. Диаграмма растяжения в координатах напряжение-удлинение для образцов: 1 - голя; 2 - полуфабриката хромового дубления; 3 - полуфабриката, дубленого ЛИКИ-20; 4 - полуфабриката, дубленого карбамолом ЦЭМ

Таблица

Температуры сваривания и степень усадки образцов кож, выдубленных различными соединениями

Дубитель	Расход, % от массы голя	Температура сваривания, °С	Степень усадки, %
Карбамол ЦЭМ	1	76	36
	3	83	36
	6	785	34
ЛИКИ-20	3	84	34
	6	88	19
Глиоксаль	1	82	57
	3	86	41
	6	92	33
Формальдегид	1	90	34
	3	92	34
	6	96	29
Хромовый дубитель	1	92	16
	3	108	0

Анализ представленных данных свидетельствует о том, что, несмотря на достаточно высокую температуру сваривания голя, выдубленного альдегидными дубителями (92-96 °С), усадка этих образцов достигает 29-41 %, в то время как образцы, выдубленные метилольными производными, температура сваривания которых на 7-8 °С ниже, теряют лишь 19-28 % площади. Особое внимание обращает на себя хромовое дубление, когда при одинаковой с образцами альдегидного дубления температуре сваривания фиксируемые значения усадки вдвое меньше.

Таким образом, чтобы дать правильную интерпретацию этих, на первый взгляд не имеющих однозначного объяснения результатов, авторы предлагают принять к сведению, что наиболее важным фактором процесса дубления является стабилизация структуры дермы на уровне микрофибрилл. В данном случае имеется в виду образование шивок не столько внутри трехспиральной молекулы коллагена, сколько между отдельными молекулами, образующими микрофибриллу, или между соседними микрофибриллами, что способствует сохранению определенных промежутков между этими элементами структуры при удалении влаги в процессе сушки.

Подтверждением справедливости такого вывода можно считать результаты проведенного исследования пористой структуры образцов кож бесхромового дубления [3], показавшие практическое отсутствие пор радиуса 0,1-3 мкм. Так, если средний радиус пор в кожах хромового дубления составляет 8 мкм, то в кожах бесхромового дубления - 17 мкм.

В недубленой коже разрыв водородных связей, отвечающих за стабилизацию молекулы коллагена, может быть вызван только тепловой флуктуацией за счет подвода внешней энергии, величина которой равна суммарной энергии этих связей. Отсюда следует вывод, что термостабильность коллагена определяется именно его вторичной структурой. В работе [4] в доказательство этого положения приводится аргумент, что для вторичной структуры, являющейся более жесткой, чем первичная, подвижность фрагментов, необходимая для конформационной перестройки, может быть достигнута только при температуре выше 60 °С. На основании испытаний динамических механических свойств кож различных методов дубления нами установлено, что на кривой температурной зависимости модуля упругости образцов хромового дубления независимо от расхода хромового дубителя минимальное значение модуля упругости обнаруживается при температуре порядка 60 °С [5]. В то же время аналогичный минимум при анализе кож, выдубленных глиоксалем, с увеличением расхода дубителя пусть незначительно, но все же сдвигается в область более высоких температур (с 62 °С до 83 °С), что соответствует изменению температуры сваривания образцов кож бесхромового дубления.

Принимая во внимание, что расстояние между осями первичных спиралей в молекуле коллагена составляет 0,45 нм, а расстояние между молекулами коллагена в микрофибрилле - 1,2-1,6 нм [1], можно предположить, что внутримолекулярные связи могут образовывать соединения с длиной (размером) частиц 0,4-0,5 нм, а межмолекулярные связи, соответственно, с длиной частиц 1,2 нм. В нашем случае связи первого типа образуются при дублении альдегидными дубителями, что проявляется в достижении высоких значений температуры сваривания, но мало влияет на усадку образцов. Связи второго типа образуются при дублении полиядерными комплексами солей хрома, обладающими высокой формирующей способностью именно на уровне фибрилл. Следствием этого, на наш взгляд, является то, что, несмотря на разрушение

водородных связей, при температуре выше 60 °С усадки кожи не происходит вследствие образования прочных связей между отдельными молекулами коллагена и рядом расположенными микрофибриллами. Следует учитывать также и то, что часть хромового дубителя может отлагаться на поверхности микрофибрилл и чисто механически препятствовать усадке.

Таким образом, результаты проведенного исследования позволили приблизиться к сути явлений, происходящих при дублении реакционноспособными соединениями, выяснить моменты схожести в свойствах кож бесхромового дубления, выработанных с применением таких дубителей, как карбамол ЦЭМ и ЛИКИ-20, и кож хромового дубления. Вероятно,

одной из причин этого сходства являются достаточно близкие значения размеров этих дубителей (соответственно, для хрома - 0,80 нм и для ЛИКИ-20 - 0,70 нм). Теоретические выкладки подтверждены фактом независимости степени усадки дермы от температуры сваривания.

В целом выводы статьи позволяют несколько иначе представить себе стратегию и конкретные направления поиска новых дубящих материалов, причем основное внимание следует уделять не столько увеличению реакционной способности, сколько подбору соединений с оптимальными размерами частиц, или, как вариант, использованию многокомпонентных дубителей, обладающих комплексом этих признаков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов А.Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. М., 1971.
2. Разработка новых органических дубителей на основе метилольных производных диамидов кислот / Чурсин В.И., Волчкова Т.А., Бабич Н.П. и др. // Изыскание путей и способов решения задач кожевенно-обувной промышленности по разработке и промышленному освоению экологически чистых технологических процессов производства кожи и обуви, повышению качества выпускаемой продукции. ЦНИИКП, 1993, с. 19-26.
3. Чурсин В.И. Технологии нетрадиционного дубления с точки зрения пористой структуры / Кожевенно-обувная промышленность, 1994, N 5-8, с. 28-30.
4. Львов К.М., Искаков А.А. Влияние воды и вторичной структуры на термостабильность макрорадикалов в белках / Биофизика, т. 39, вып. 5, 1994, с. 757-760.
5. Чурсин В.И. Динамические механические свойства кож различных методов дубления / Кожевенно-обувная промышленность, 1995, N 3-4, с. 36-38.

*Центральный научно-исследовательский
институт кожевенно-обувной промышленности,
г. Москва*

Получено 1.03.95 г.

INVESTIGATION OF TANNING BY REACTIVE ORGANIC COMPOUNDS

V.I. Chursin

Nature of tanning by new organic tanning agents and conventional chromium salts is considered from the viewpoint of non-spatial structure of derma. Dependence of shrinkage extent of derma on temperature of welding in drying process is shown. Criteria for selection of new tanning agents are given.