

УДК 541.18

## МАССОПЕРЕДАЧА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛАГЕНА В РАЗНЫХ СРЕДАХ

Раднаева В.Д., Танганов Б.Б.

ФГБОУ ВО «Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления»,  
Улан-Удэ, e-mail: radnaevav@mail.ru

Невысокие концентрации дубящего агента при дублении кож в воде обуславливают большую длительность процесса массопередачи его в дерму. Обработка в органоводных системах может ускорить процесс массопередачи и изменить сорбционные свойства коллагена. Исследовано влияние природы среды на сорбционные свойства коллагена на модели (гольевой порошок) и пикелеванном голье. В качестве среды использовали органоводные системы на основе водного раствора солей хрома и органических растворителей: изопропиловый спирт и трихлорэтилен. Добавки изопропилового спирта ускоряют процесс массопередачи солей хрома в дерму в 1,2–1,3 раза. Трихлорэтилен увеличивает сорбционную активность коллагена в 1,1–1,3 раза. На скорость массопередачи при дублении влияют продолжительность процесса, концентрация оксида хрома, содержание органических растворителей. Установлена связь между свойствами органических растворителей и скоростью растекания их по поверхности студня желатина.

**Ключевые слова:** сорбционная активность, смачивающая способность, гольевой порошок, студень желатина, массопередача

## MASS TRANSFER AND SORPTION PROPERTIES OF COLLAGEN IN DIFFERENT MEDIA

Radnaeva V.D., Tanganov B.B.

East Siberia State University of Technologies and Management, Ulan-Ude, e-mail: radnaevav@mail.ru

Low concentration of tanning agent in the water solution is the cause long duration of the process of mass transfer it into the dermis. The process of mass transfer in organowater systems can speed up the process of mass transfer and change the sorption properties of collagen. The influence of the nature of the medium on the sorption properties of the collagen in the model (hide powder) and pickled stock were studied. The organowater systems were based on an aqueous solution of chromium salts and organic solvents: isopropyl alcohol and trichlorethylene. Additives isopropyl alcohol speeds up the process of mass transfer chromium salts into the dermis in 1,2–1,3 times. Trichloroethylene increases the sorption activity of collagen in 1,1–1,3 times. The duration, concentration of chromium oxide, content of organic solvents are influence on the rate of mass transfer in the tanning process. The dependence between the properties of organic solvents and the speed of spreading them over the surface of the gelatin jelly was established.

**Keywords:** sorption activity, wetting ability, hide powder, jelly gelatin, mass transfer

Сорбция дубящих соединений хрома коллагеном является результатом связывания их с его функциональными группами в водном растворе невысоких концентраций. Невысокие концентрации (до 30 г/см<sup>3</sup>, считая на оксид) обуславливают большую длительность проникания химических реагентов в дерму – не менее 5 ч. Известна проблема неравномерного распределения дубителя по слоям дермы, которая также может быть связана с медленной массопередачей.

В работе В.С. Думнова [3] отмечается, что замена водной среды растворителем, в котором многие коллоидные реагенты находятся не в агрегированном, а в молекулярно-дисперсионном состоянии, позволит резко сократить длительность массопередачи за счет повышения доступности структурных элементов дермы. Однако исследования в этом направлении не получили развития и в последние годы публикации по

этой тематике практически не встречаются. Между тем проблема ускорения массопередачи в технологических процессах остается актуальной.

**Целью работы** является исследование влияния природы среды на скорость массопередачи дубящих солей хрома и сорбционные свойства коллагена.

### Материалы и методы исследования

Исследовали влияние разных сред на сорбцию солей хрома (III) на модели (не хромированный гольевой порошок влажностью 8%) и пикелеванном голье. Пикелеванное голье получали по методике [6]. В качестве среды для хромового дубления использовали воду (контрольный вариант) и органоводные системы (опытный вариант) на основе водного раствора солей хрома и органических растворителей (70% – водный раствор солей хрома, 30% – органический растворитель). Концентрация оксида хрома в контрольном и опытных вариантах составляла 25 г/дм<sup>3</sup>. Использовали органические растворители: изопропиловый спирт (ИПС), трихлорэтилен (ТХЭ). Гольевой порошок обрабатывали по схемам (табл. 1).

Таблица 1

Схемы проведения эксперимента

№ п/п	Схема 1	Схема 2
1	Дубление в водном растворе солей хрома, температура 20°C, продолжительность от 5 до 48 ч	Дубление в водной и органоводной среде, температура 20°C, продолжительность от 0,12 до 48 ч
2	Отжим в центрифуге, определение оксида хрома в гольевом порошке	Отжим в центрифуге, определение оксида хрома в гольевом порошке
3	Обработка в воде и органических растворителях, температура 20°C, расход 100%, продолжительность 1 ч, отжим	Обработка в воде, температура 20°C, расход 100%, продолжительность 1 ч
4	Дубление водным раствором солей хрома	Отжим в центрифуге
5	Отжим, определение оксида хрома	Дубление в водном растворе солей хрома
6		Отжим, определение оксида хрома

В гольевом порошке после дубления в водном растворе солей хрома и отжима содержание оксида хрома составило 9,6% (схема 1). Сорбционную емкость определяли по содержанию оксида хрома в гольевом порошке в соответствии с ГОСТ 939.3-77 [2].

Смачивающую способность растворителей определяли по скорости растекания по поверхности 5% студня дубленого и недубленого желатина. Капля исследуемой жидкости наносилась на поверхность студня желатина, при помощи микроскопа измеряли диаметр и время растекания жидкости. На основе полученных данных рассчитывали площадь и скорость растекания.

Дубление опытных образцов пикелеванного голья проводили в органоводной среде при постоянном встряхивании, жидкостном коэффициенте 50, температуре 20°C, концентрацию оксида хрома в водном растворе дубителя изменяли от 5 до 50 г/дм<sup>3</sup>. Основность соединений хрома 38%. После дубления образцы отжимали на центрифуге, высушивали при температуре 130°C, определяли глубину проникания дубителя с лицевой и бахтармянной сторон и содержание оксида хрома в пересчете на абсолютно сухую кожу.

Эксперимент по изучению сорбционных свойств дермы при добавлении органических растворителей в зависимости от содержания их в органоводной системе, продолжительности дубления и концентрации оксида хрома в растворе проводили по плану полного факторного эксперимента 2<sup>3</sup>.

### Результаты исследования и их обсуждение

Сорбционная активность функциональных групп коллагена зависит от природы растворителей. После дубления гольевого порошка и промывки водой (схема 1, п. 3), уже через полчаса наступает адсорбционное равновесие (рис. 1, а). Это указывает на то, что уже через 0,5–1,0 ч происходит насыщение пучков коллагеновых волокон, которое не изменяется в течение 48 ч (рис. 1, б).

Иная картина наблюдается после обработки в органических растворителях. Изопропиловый спирт незначительно вымывает дубитель (до 9,4%), при последующем дублении потери оксида хрома увеличиваются, причем наибольшие потери наблюдаются через 20–30 минут от начала дубления – до 8,5% и продолжают уменьшаться – до 8% через 6 ч. Через 48 ч наблюдается незначительное повышение содержания оксида хрома 8,5%.

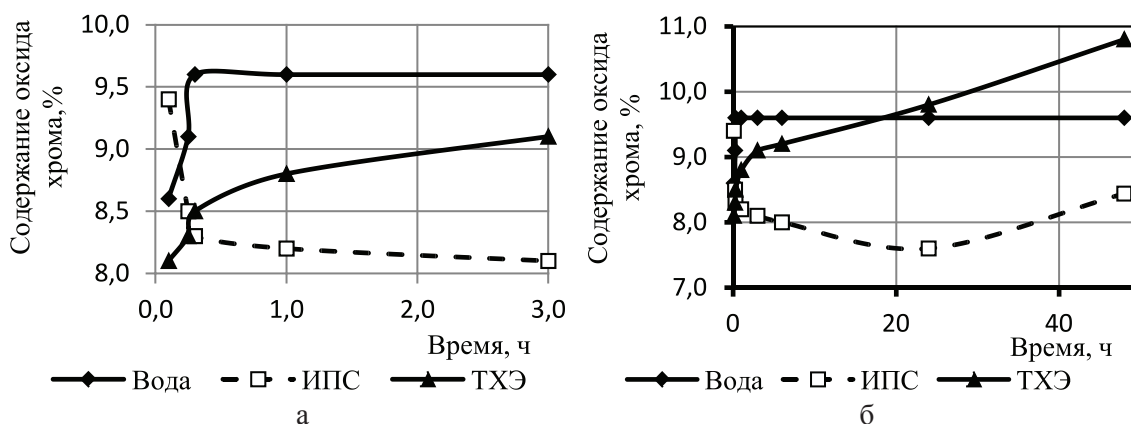


Рис. 1. Сорбционная емкость гольевого порошка после промывки в воде, органических растворителях и дубления хромовым дубителем: а – в течение 3 ч; б – в течение 48 ч

Трихлорэтилен также вымывает дубитель (до 8,1%), однако уже через 3 ч при последующем дублении содержание его восстанавливается почти до первоначального значения. Сорбция дубителя гольевым порошком продолжается в течение 48 ч и содержание дубителя в нем составляет 10,8%.

Обработка гольевого порошка в органоводной системе (табл. 1, схема 2) изменяет ход сорбционных процессов (рис. 2).

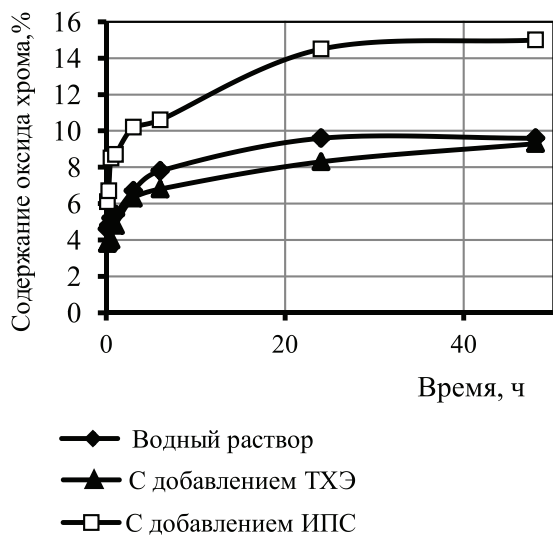


Рис. 2. Влияние дубления в органоводных системах на поглощение солей хрома гольевым порошком

Установлено, что при дублении в присутствии изопропилового спирта скорость поглощения солей хрома возрастает – через 5 минут содержание оксида хрома в гольевом порошке составляет 6,1%, через 48 ч – 15%. Кинетика поглощения солей хрома в водном растворе выше, чем с добавлением трихлорэтилена, но содержание оксида хрома в конце дубления становится практически одинаковым и равным 9,3–9,6%. Это можно объяснить тем, что характер поглощения солей хрома в органоводной системе изменяется и зависит от природы растворителя. Повышение сорбционной активности гольевого порошка является результатом действия двух факторов: с одной стороны, изопропиловый спирт, являясь гидрофильным растворителем, обезвоживает гольевой порошок и разрыхляет структуру коллагена, тем самым способствует повышению его сорбционной активности, с другой – изопропиловый спирт, легко смешиваясь с водным раствором дубителя, облегчает доступ к функциональным группам коллагена. Трихлорэтилен не смешивается с водным раствором хромового дубителя, и дубление

проходит в трехфазной системе: растворитель – дубитель – гольевой порошок. Гольевой порошок, распределяясь таким образом в двух фазах, по-разному изменяет сорбционную активность, что в целом уменьшило скорость дубления.

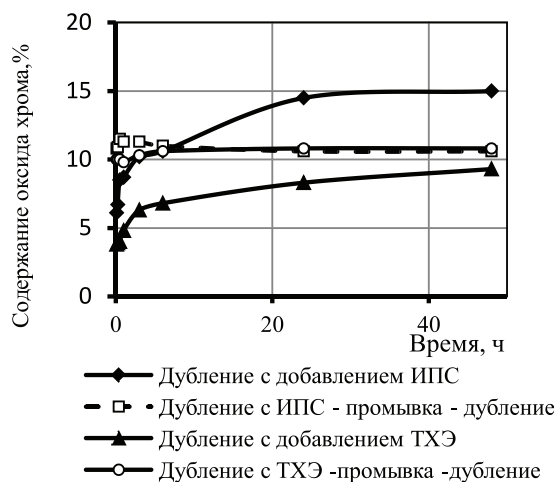


Рис. 3. Изменение сорбционной активности гольевого порошка после дубления в органоводных системах

После обработки органическим растворителем дубленого гольевого порошка происходит сначала вымывание хромового дубителя (схема 1, табл. 1). Взаимодействие органических растворителей различной природы с коллагеном привело к изменению его сорбционной активности: гидрофобный растворитель действует интенсивнее, чем гидрофильный. Возможно, обработка трихлорэтиленом увеличивает количество сорбционных центров, доступных для взаимодействия с дубителем. Изменение условий опыта на совмещенную обработку в органоводной среде привело к снижению сорбционной активности коллагена после дубления в органоводной среде с трихлорэтиленом. Для объяснения противоречия провели дополнительный эксперимент по схеме 2 (табл. 1). После дубления гольевого порошка в органоводной среде проводили промывку в воде в течение 1 ч и определяли в нем содержание оксида хрома (рис. 3). В результате промывки и последующего дубления содержание оксида хрома в гольевом порошке, дубленном в водном растворе с добавлением ИПС, уменьшилось с 15,0 до 10,6%. Изменился характер взаимодействия дубителя с гольевым порошком – при промывке водой вымылось 4,4% оксида хрома и при дальнейшем дублении первоначальное количество (15,0%) не восстанавливается. И наоборот, промывка водой гольевого

порошка, дубленного в водном растворе с трихлорэтиленом, увеличивается содержание дубящих солей хрома при последующем дублении в водном растворе от 8,6 и 10,8%.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что при сорбции соединений хрома гольевым порошком в присутствии ИПС образуются слабые связи, которые легко разрушаются при последующей промывке. Промывка гольевого порошка, дубленного в присутствии ТХЭ, способствует увеличению подвижности структурных элементов белка при солиubilизации гидрофобного растворителя, поэтому увеличивается содержание оксида хрома в гольевом порошке. Таким образом, можно подтвердить ранее полученные результаты, свидетельствующие о повышении сорбционной активности гольевого порошка при воздействии ТХЭ.

Известно, что на сорбционные свойства дермы оказывают влияние такие факторы, как концентрация оксида хрома, продол-

жительность дубления. С целью выявления значимости влияния добавок органических растворителей на сорбционные свойства дермы по сравнению с этими факторами поставлен полный факторный эксперимент (ПФЭ)  $2^3$  [1] (табл. 2). Факторное пространство определяли на основе результатов предварительного эксперимента.

Кроме того, снимали кинетические кривые в зависимости от природы органического растворителя (рис. 4).

Реализация плана ПФЭ  $2^3$  и его обработка позволили получить математические модели зависимости содержания оксида хрома в дерме от концентрации оксида хрома ( $X_1$ , г/дм<sup>3</sup>), продолжительности ( $X_2$ , ч), содержания органического растворителя в органоводной системе ( $X_3$ , %):

Изопропиловый спирт:

$$Y = 4,0 + 1,4 X_1 + 1,7 X_2 + 0,4 X_3. \quad (1)$$

Трихлорэтилен:

$$Y = 2,8 + 1,0 X_1 + 1,4 X_2 + 0,1 X_3. \quad (2)$$

Таблица 2

Техническая характеристика плана полного факторного эксперимента  $2^3$

Уровни	Условное обозначение в кодированных переменных	Входные переменные		
		Концентрация оксида хрома в растворе $Z_1$ , г/дм <sup>3</sup>	Продолжительность $Z_2$ , ч	Содержание органического растворителя в системе $Z_3$ , %
Основной уровень	$X_0$	27,5	12,1	35
Интервал варьирования	$X_j$	22,5	11,9	35
Верхний уровень	$X_j = +1$	50	0,16	70
Нижний уровень	$X_j = -1$	5	24	10

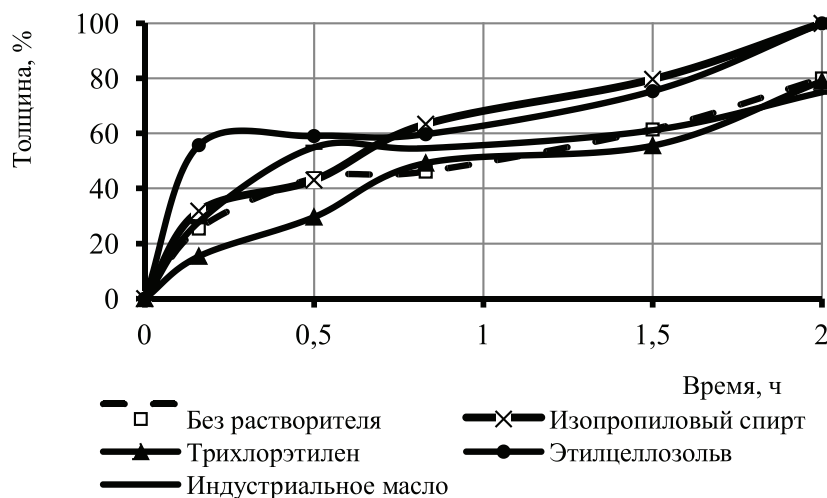


Рис. 4. Кинетика хромового дубления дермы в органоводных системах

Математические модели показывают, что добавление органических растворителей менее значимо влияет на процесс массопередачи, чем концентрация оксида хрома и продолжительность дубления. По значимости влияния на содержание оксида хрома в дерме исследованные факторы можно расположить в ряд: продолжительность, концентрация оксида хрома, добавки органических растворителей. Анализ кинетических кривых (рис. 4) показывает, что добавление органических растворителей ускоряет процесс массопередачи хромового дубителя и зависит от природы растворителя.

Важной характеристикой при изучении массопередачи является смачивающая способность обрабатываемых растворов. Исследовали смачивающую способность органических растворителей на поверхности воды и 5% студня дубленого и недубленого желатина по скорости растекания. Полученные данные сравнивали со свойствами растворителей – плотность и молярная масса (табл. 3).

растекания изопропилового спирта на поверхности недубленого студня желатина практически не отличается от этого показателя на поверхности дубленого студня желатина. Этилцеллозольв растекается медленнее на поверхности дубленого студня желатина почти в 3 раза. Изменение скорости смачивания зависит как от свойств органических растворителей, так и от свойств сорбируемой поверхности. Очевидно гидрофобному трихлорэтилену требуется больше времени на растекание, чем гидрофильным растворителям. На поверхности дубленого студня желатина часть функциональных групп белка заблокирована и недоступна для взаимодействия с органическим растворителем. Следствием этого является увеличение скорости их растекания по поверхности дубленого желатина по сравнению с поверхностью недубленого желатина.

Сопоставление скорости растекания со свойствами органических растворителей показывает, что более плотному трихлорэтилену, имеющему большую молярную

Таблица 3

Свойства и смачивающая способность органических растворителей

№ п/п	Растворители	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Молярная масса, г/моль	Скорость растекания, см <sup>2</sup> /с по поверхности		
				воды	недубленого желатина	дубленого желатина
1	Трихлорэтилен	1,43	131,38	16,74 ± 0,03	0,075 ± 0,05	0,11 ± 0,04
2	Изопропиловый спирт	0,78	60,09	14,72 ± 0,05	0,75 ± 0,06	0,69 ± 0,05
3	Этилцеллозольв	0,92	90,04	12,82 ± 0,04	0,11 ± 0,06	0,30 ± 0,04

Таблица 4

Коэффициенты корреляции между показателями свойств органических растворителей и скоростью растекания по поверхности 5% студня желатина

Показатели свойств органических растворителей	Скорость растекания по поверхности воды и 5% студня желатина, см <sup>2</sup> /с		
	воды	недубленого	дубленого
Плотность, г/см <sup>3</sup>	0,76	-0,70	-0,89
Молярная масса, г/моль	0,59	-0,84	-0,96

У гидрофобного трихлорэтилена скорость растекания по поверхности как недубленого, так и дубленого студня желатина на порядок меньше, чем у гидрофильных растворителей. На поверхности дубленого желатина скорость растекания трихлорэтилена медленнее почти в 1,5 раза. Скорость

массу, сложнее смачивать и растекаться по поверхности студня желатина, поэтому значения скорости растекания у него на порядок выше, чем у гидрофильного изопропилового спирта, плотность которого и молярная масса почти в два раза ниже, чем у ТХЭ (табл. 4).

Установлена связь между свойствами органических растворителей и скоростью смачивания дубленого студня желатина – коэффициенты корреляции между плотностью, молярной массой и смачивающей способностью изменяются от  $-0,70$  до  $-0,96$ .

### Заключение

Массопередача солей хрома коллагену и его сорбционные свойства зависят от природы среды, в которой выполняется дубление. Показано, что добавление гидрофильных растворителей (изопропиловый спирт, этилцеллозольв) в водный раствор хромового дубителя ускоряет процесс массопередачи – полный прокрас толщины дермы солями хрома достигается за 2 ч. При добавлении гидрофобного растворителя (трихлорэтилен) скорость массопередачи не изменяется и сопоставима со скоростью массопередачи в водной среде – через 2 ч прокрас солями хрома составил 80%. Установлено, что гидрофобный трихлорэтилен повышает сорбционную активность коллагена в 1,1–1,3 раза. Увеличением сорбционной активности коллагена при обработке в гидрофобной среде можно объяснить большее содержание оксида хрома в коже, выработанной по новому способу дубления в неводной среде [4, 5], по сравнению с известными методами [6].

Изучена смачивающая способность органических растворителей поверхности воды и студней 5% дубленого и недубле-

ного желатина. Скорость растекания гидрофобного трихлорэтилена по поверхности недубленого желатина на порядок меньше этого показателя гидрофильного изопропилового спирта и в 6 раз меньше по поверхности дубленого желатина. Установлена тесная корреляционная связь между плотностью, молярной массой растворителей и скоростью их растекания по изученным поверхностям – коэффициент корреляции колеблется от  $-0,70$  до  $-0,96$ .

Методом математического моделирования установлено, что по значимости влияния на скорость массопередачи при дублении исследованные факторы располагаются в следующий ряд: продолжительность – концентрация оксида хрома – содержание органических растворителей.

### Список литературы

1. Ахназарова А.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа, 1985. – 327 с.
2. ГОСТ 938.3-77 Кожа. Метод определения содержания оксида хрома.
3. Думнов В.С. Использование органических растворителей при выработке кожи и меха // Кожевенно-обувная промышленность. – 1979. – № 9. – С. 36–38.
4. Думнов В.С., Титов О.П., Раднаева В.Д., Мельниченко В.И., Зюнькин В.Г. Линия для обработки кожевенного полуфабриката // Патент России № 2100443.1993.
5. Крупеников В.Е., Раднаева В.Д., Танганов Б.Б. Растворы электролитов как дисперсная фаза высококонцентрированных эмульсий типа «вода в масле» // Вестник ВСГУ. – 2011. – № 1(32). – С. 17–24.
6. Справочник кожевника (технология) / Н.А. Балберова, А.Н. Михайлов, Е.И. Шуленков, В.А. Кутьин. – М.: Легпромбытиздат, 1986. – 272 с.