

Г. И. КУТЯНИН

СВЯЗЬ МЕЖДУ УПРУГОСТЬЮ И ТЕМПЕРАТУРОЙ СВАРИВАНИЯ КОЖИ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 7 I 1949)

Из многочисленных представлений о механизме дубления кожи, предложенных различными исследователями, наибольшей правдоподобностью обладает идея о поперечном связывании смежных полипептидных цепей коллагена частицами дубителя. Важнейшим доказательством этого представления является повышение гидротермической устойчивости (температуры сваривания) коллагена после дубления. На наличие повышения температуры сваривания кожи после обработки растительными дубителями впервые указали Г. Г. Поварнин и Н. П. Агеев (1). Многие исследователи, в частности, большинство представителей отечественной школы исследователей-кожевников во главе с Н. В. Черновым (2), считают, что повышение температуры сваривания обусловлено молекулярным скреплением структурных элементов коллагена частицами дубителя. Ряд доказательств в пользу этой теории представлен А. Н. Михайловым (3). Из них весьма убедительным является то, что в мокром состоянии кожа имеет более высокую прочность на разрыв, чем голье (4). Увеличение прочности кожи на разрыв при намокании связано, как это установлено Н. В. Черновым (5), с увеличением способности к ориентации элементов ее структуры. Это соображение в некоторой степени устраняет противоречие теории «сшивания» цепей коллагена в процессе дубления с хорошо известным фактом, что в сухом состоянии кожа имеет меньшую прочность на разрыв, чем голье. Тем не менее, отсутствие связи между изменениями механических свойств и гидротермической устойчивости дубленого коллагена препятствует окончательному принятию теории образования поперечных связей между полипептидными цепями коллагена в процессе дубления. Совсем недавно Хайбергер (6) подвергнул сомнению обоснованность этой теории, однако доводы его нельзя признать состоятельными.

Результаты описываемых далее опытов устанавливают прямую зависимость между изменениями механических свойств и температуры сваривания коллагена после дубления и являются, таким образом, бесспорным доказательством правильности теории образования поперечных связей.

При испытании кожи на сжатие в мокром состоянии мы обратили внимание на резкое различие в упругости различных кож. Кож хромового и формалинового дубления были почти полностью упруги, тогда как кожи, выдубленные растительными дубителями и синтанами, обнаруживали более значительные упругие последствия и остаточные деформации.

На приобретение кожей в результате дубления новых механических свойств, в частности, упругости и высокой прочности на многократный изгиб, указывал в свое время П. А. Ребиндер (7). Более значительная упругость в мокром состоянии хромовой и формалиновой кож по срав-

нению с кожей растительного дубления была ранее установлена Н. Д. Закатовой (8). Однако достаточно убедительные объяснения этого различия до сего времени отсутствовали.

Так как наши испытания проводились с кожей непосредственно после дубления, то ясно, что установленное различие в упругости достигается уже в процессе дубления. Сравнивая кожи различных видов дубления, мы отметили, что высокой упругости формалиновой и хромовой кож соответствует наиболее высокая гидротермическая устойчивость их. Первая сваривается при температуре около 90°, а вторая — при 100° и выше.

Специально поставленные опыты показали наличие аналогичного соответствия и для кож других видов дубления.

Для опытов было взято голье полукожника после тщательного распиливания на двоильной машине (для удаления нижнего слоя дермы вместе с подкожной клетчаткой). Чтобы устранить влияние топографических различий, был взят однородный кусок небольшого размера из крупона голья и разрезан по принципу асимметрической бахромы на несколько параллельных групп по 10 образцов в каждой. Размер образца: $1,5 \times 1,5$ см². После обеззоливания и промывки в воде одна группа образцов нейтрального голья была испытана до дубления, а остальные группы испытаны после обработки растворами различных дубителей, т. е. в выдубленном состоянии. По окончании обработки образцы каждой группы были поочередно вынуты из соответствующего раствора и освобождены от избытка жидкости с поверхности (с помощью фильтровальной бумаги), после чего микрометром со звуковым электрозамыкателем была измерена начальная толщина без сжатия (l_0). Далее, каждый образец был заложен между плоскими сжимающими поверхностями толщера-пластометра, который затем был нагружен до давления 1,2 кг/см². Через 1 мин. после приложения груза была замечена толщина сжатого образца по индикатору прибора с точностью до 0,01 мм, после чего прибор был разгружен и была измерена толщина образца без сжатия. Затем образцы были заложены на 1 час в соответствующие дубильные растворы и вновь измерена их толщина без сжатия. Из этих данных были определены следующие величины в процентах от начальной толщины: ε — общая деформация при сжатии, ε_0 — деформация сразу после разгрузки и ε_1 — деформация через 1 час после разгрузки («остаточная» деформация). Для всех испытанных дубленых образцов, кроме недубленого голья, через 1 мин. после нагружения и через 1 час после разгрузки величина деформации практически уже не изменялась. В табл. 1 и 2 представлены средние данные по каждой группе образцов.

Температура сваривания определялась по принятому стандартному методу (9).

Результаты испытания, представленные в табл. 1, показывают, что после обработки голья различными дубителями уменьшается общая деформация дубленого продукта и увеличивается доля упругой деформации при сжатии его в мокром состоянии. Увеличение упругости голья в результате дубления соответствует повышению температуры сваривания. Между этими величинами наблюдается прямая зависимость. Это позволяет прийти к выводу, что повышение упругости и температуры сваривания при превращении в кожу обусловлено одной и той же причиной, а именно, наличием молекулярного скрепления элементов структуры коллагена частицами дубителя. По современным представлениям (2, 3), наибольшая возможность скрепления структуры коллагена обеспечивается обработкой растворами формальдегида и основных хромовых солей, что и объясняет как повышенную гидротермическую устойчивость, так и высокую упругость кож формалинового и хромового дубления.

Таблица 1

Изменение упругости и температуры сваривания кожи после обработки различными дубителями (сжатие в мокром состоянии)

Вид дубителя	Общая деформация $\frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	«Мгновенная» упругая деформация («мгновенно» исчезающая) (в % от общей) $\frac{e_1 - e_2}{e} \cdot 100$	Остаточная деформация (не исчезающая через 1 час после разгрузки) $\frac{e_1}{e} \cdot 100$	Упругое последствие $\frac{e_2 - e_1}{e} \cdot 100$	Температура сваривания в °С	Повышение температуры сваривания в °С
Без дубления (исходное голье)	50,6	42,5	1,8 *	55,7	67	—
Дубовый экстракт	12,1	52,1	19,8	28,1	77	10
Фенольный синтан (тип ФТ-50)	16,4	59,1	17,1	23,8	83	16
Формалин	44,6	83,0	1,8	15,2	86	19
Хромовый экстракт	30,2	90,4	0,0	9,6	108	41

* Измерение произведено через 1½ часа после разгрузки. В течение этого времени образцы находились в воде.

Весьма характерна величина упругого последствия (задержанной во времени упругой деформации). У недубленого коллагена, не получившего дополнительного скрепления, эта величина наибольшая. Она соответствует наиболее высокой подвижности структурных элементов коллагена. В результате дубления упругое последствие дермы понижается и тем сильнее, чем более интенсивно молекулярное скрепление.

Температура сваривания, указанная в табл. 1, была определена после сушки образцов кожи, а упругость их — сразу после дубления. Чтобы устранить влияние вторичных процессов, ведущих к увеличению прочности связи дубителя с коллагеном во время сушки, что оказывает влияние на температуру сваривания, мы провели следующие опыты (табл. 2), в которых температура сваривания была определена сразу после окончания дубления. Эти опыты проведены с другим гольем полужошника. Условия дубления были несколько изменены, кроме того, были применены и другие дубители.

Данные табл. 2 полностью подтверждают выводы, сделанные на основании первых опытов. Как по упругости, так и по температуре сваривания все исследованные кожи располагаются в один и тот же ряд. Даже при обработке голья сульфит-целлюлозным экстрактом наблюдается полное соответствие. В этом случае происходит понижение температуры сваривания коллагена, которому соответствует и понижение упругости по сравнению с исходным коллагеном. По этим показателям сульфит-целлюлозный экстракт нельзя отнести к разряду истинных дубителей, хотя он и связывается с коллагеном необратимо по отношению к действию воды и слабых растворов щелочи (10).

Аналогичное понижение упругости голья в мокром состоянии мы наблюдали также после обработки реагентами, обладающими псевдодубящим действием на коллаген (концентрированными растворами высаливающих солей, высокополярными органическими растворителями). Хотя при этом после сушки и достигается кожеобразное формирование структуры голья, однако этот эффект является обратимым. После намокания в воде и сушки голье вновь переходит в рогообразное состояние, причем температура сваривания не повышается. Повышение упругости

Изменение упругости и температуры сваривания
кожи после дубления

Вид дубителя	Общая деформация $\epsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \cdot 100$	«Мгновенная» упругая деформация («мгновенно исчезающая» (в % от общей)) $\frac{\epsilon - \epsilon_1}{\epsilon} \cdot 100$	«Остаточная» деформация (не исчезающая через 1 час после разгрузки) $\frac{\epsilon_1}{\epsilon} \cdot 100$	Упругое последствие $\frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{\epsilon} \cdot 100$	Температура сваривания в °С	Повышение температуры сваривания в °С
Без дубления (исходное голье)	49,6	43,3	14,1	42,6	65	—
Сульфит-целлюлозный экстракт	21,6	36,1	22,7	41,2	59	—6
Дубовый экстракт	11,4	46,5	37,7	15,8	68	3
Ивовый экстракт	14,3	58,0	19,6	22,4	76	11
Квебраховый экстракт	11,4	62,3	20,2	17,5	83	18
Формалин	38,3	84,3	2,9	12,8	89	24
Хромовый экстракт	29,5	90,2	3,7	6,1	102	37

голя в мокром состоянии при одновременном повышении его температуры сваривания является, следовательно, характерным признаком только истинного дубления.

Полученные результаты находятся в полном согласии с представлением об образвании поперечных связей между структурными элементами коллагена в процессе дубления и являются достаточно убедительным доказательством правильности этой общей теории дубления.

Наши опыты сжатия кожи до разрушения не обнаружили связи между разрушающим напряжением и гидротермической устойчивостью. Не наблюдается этой связи и при испытаниях на разрыв. Очевидно, что теория молекулярного скрепления цепей коллагена в процессе дубления хорошо согласуется лишь с изменениями упругой деформируемости как при сжатии, так и при растяжении. Указанная же связь с характеристиками прочности при разрыве и при одноосном сжатии кожи, повидимому, вообще не может иметь места, так как изменение этих величин зависит не только от дубления, но и от иных факторов, характерных для всякого волокнистого материала.

Автор выражает глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру за просмотр рукописи и ценные указания.

Центральный научно-исследовательский институт кожевенно-обувной промышленности

Поступило
20 XII 1948

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Г. Поварнин и Н. П. Агеев, Вестн. Всерос. кожсindikата № 10, 15 (1923). ² Н. В. Чернов, Курс технологии кожи, II, 1939. ³ А. Н. Михайлов, Докторская диссертация, ЦНИКП, М., 1940. ⁴ А. Н. Михайлов, в сб. Физико-химия коллагена, танидов и процессов дубления, 1941, стр. 162. ⁵ Н. В. Чернов, Учение о качестве кожи, 1939. ⁶ J. H. Highberger, J. Am. Leath. Chem. Ass., 42, 493 (1947). ⁷ П. А. Ребиндер, Кожобувная промышленность СССР, № 7, 381 (1935); статья в сб. Современ. проблемы коллоидн. хим. в кожев. промышленности, М., 1937, стр. 75. ⁸ Н. Д. Закатова, Кандидатская диссертация, ЦНИКП, М., 1946. ⁹ Всесоюзный единый метод исследования в кожевном производстве. Физико-механический анализ кожи, 1935, стр. 52. ¹⁰ Г. И. Кутянин и Г. А. Арбузов, Легкая промышленность, № 11—12, 40 (1946)