

УДК 675.04

**ВИКОРИСТАННЯ ПОХІДНИХ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНУ  
У ШКІРЯНІЙ ПРОМИСЛОВОСТІ****ДЕРКАЧ А.О., ОХМАТ О.А.**

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті розглянуто використання полігексаметиленгуанідину гідрохлориду (ПГМГ) у шкіряній промисловості з метою запобігання біоуразненню натуральної шкіри. Сьогодні вітчизняні виробники натуральної шкіри реалізують продукцію не тільки у готовому вигляді, але й у вигляді напівфабрикату. Напівфабрикат часто транспортується та зберігається у місцях, що не пристосовані для цього. Санітарно – гігієнічні умови зберігання сприяють зараженню товару бактеріями чи грибами. Для запобігання зараженню використовують різні антибактеріальні, протигрибкові та протиплісняві препарати, які можна використати як для обробки готової шкіри, так і для обробки напівфабрикату на стадії виробництва.

Для запобігання біоуразненню натуральної шкіри на різних стадіях її обробки використовують біоциди. Біоцидні речовини, проникаючи в середину клітини, взаємодіють з різними активними групами, порушуючи тим самим процеси метаболізму та виникнення клітинних структур. Сильною дестабілізуючою дією на клітини володіють низькомолекулярні та високомолекулярні катіонні поверхнево-активні речовини. Зважаючи на токсичність низькомолекулярних сполук, з практичної точки зору перевага надається полімерним похідним гуанідину. Мета дослідження полягає у вивченні особливості застосування ПГМГ на різних стадіях обробки шкіряного напівфабрикату. Результати оглядової роботи можуть бути застосовані при розробці технології виробництва шкіри з антибактеріальними властивостями. Подальша робота передбачає проведення досліджень для визначення оптимальної концентрації біоцидного препарату та виявлення місця його введення в технологічному циклі виробництва натуральної шкіри.

**Ключові слова:** біоуразнення, біоцидна речовина, високомолекулярна катіонна поверхнево-активна речовина, полігексаметиленгуанідин гідрохлорид, шкіра.

Проблема біоуразнення охоплює широке коло наукових і практичних завдань, пов'язаних із захистом сировини, матеріалів і товарів від пошкодження бактеріями, грибами, комахами, гризунами як в умовах тривалого зберігання, так і при їх виробництві, транспортуванні та експлуатації.

Біоуразненню та біопошкодженню піддаються шкіра, скло, пластмаси, гуми, текстиль, деревина, папір, цінні пам'ятки культури, транспорт, споруди тощо. Біопошкодження можуть істотно змінити властивості матеріалів, вплинути на зниження їх якості, а в ряді випадків – привести до повного руйнування об'єкту [1].

При біоуразненні обов'язково присутні та взаємодіють:

- агенти біоуразнення – організми, що атакують матеріал, вироби, споруду чи природну сировину;

- об'єкти біоуразнення – матеріали, сировина, споруди, що пошкоджуються.

Для запобігання біоуразненню використовують біоцидні речовини (біоциди).

**Об'єкти та методи досліджень**

Біоциди – засоби знищення шкідливих живих організмів. До біоцидів зараховують багато антисептиків, фунгіцидів, гербіцидів, інсектицидів, акарицидів тощо. Суворий підбір, використовуваних в шкіряному виробництві біоцидних препаратів, повинен забезпечувати безпечність натуральної шкіри як товару широкого вжитку. Ще суворіший підбір біоцидів, застосованих для обробки товарів, регламентується вимогами Директиви ЄП та Ради ЄС 98/8/ЄС від 18.02.2008 р. та низки інших законодавчих актів Євросоюзу [2].

З точки зору використання, біоциди мають задовольняти двом основним вимогам: по-перше – проникати до поверхні або всередину клітини мікроорганізму та накопичуватись в ній, по-друге – впливати принаймні на один життєво важливий процес мікроорганізму шляхом його порушення.

Серед порівняно нових препаратів, які найбільш повно відповідають зростаючим вимогам щодо біоцидних засобів, значну роль починають відігравати полімерні сполуки гуанідину або поліалкіленгуанідини (ПАГи). Ця група біоцидів за низкою параметрів істотно відрізняється від традиційних препаратів, які виготовляють на основі четвертинних амонієвих сполук (ЧАС), альдегідів, поверхнево-активних речовин (ПАР), похідних фенолу, хлорактивних сполук та ін. Завдяки полімерній природі, біоцидна активність ПАГів вища ніж у хлоргексидинубіглюконату та низькомолекулярних катіонних ПАР, до того ж вони менш токсичні [3].

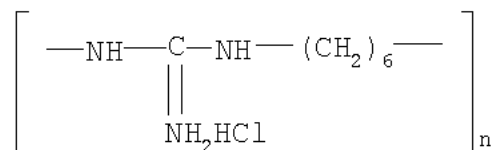
Можливість використання таких катіонактивних поверхнево-активних речовин в якості біоцидних засобів підтверджується рішенням Комісії Європейських Співтовариств. Рішення включає в себе інформацію про те, що товар може містити біоциди, призначені лише для забезпечення зберігання товару, та у відповідній лише для цієї мети кількості. Але це не стосується поверхнево-активних речовин, що можуть мати біоцидні властивості [4].

Згаданий вище ПГМГ-гідрохлорид – це полікатіонний електроліт, що володіє унікальним комплексом фізико-хімічних та біоцидних властивостей, які дозволяють цьому полімеру застосовуватися практично у всіх сферах народного господарства.

ПГМГ не має кольору та запаху, він пожежобезпечний, вибухобезпечний, повністю розчинний як у воді так і у спирті, не втрачає своїх властивостей при низьких температурах, не розкладається та зберігає свої фізико-хімічні та біоцидні властивості до температури +120°C [5].

ПГМГ відноситься до біоцидів широкого спектру антимікробної дії по відношенню до грампозитивних та грамнегативних бактерій, вірусів (в тому числі вірусів ентеральних і паренетеральних гепатитів, ВІЛ, поліомеліту, грипу, герпесу і т.п.), грибів, в тому числі пліснявих, дріжджових та дріжджеподібних, грибів роду кандида, кандидоз, дерматофітів. Володіє дезодоруючою дією, надає поверхням, що обробляються, довготривалий бактерицидний ефект, що може зберігатися залежно від поверхні та інших зовнішніх факторів від 3 днів до 8 місяців. Все перераховане робить цей продукт унікальним біоцидом «продлонгованої дії» [3, 5].

За хімічною будовою ПГМГ (ТУ 9392-007-21060124-94) – лінійний або розгалужений полімер, добре розчинний у воді; молекулярна маса знаходиться, зазвичай, у межах 10 кДа [3, 5].



Область застосування ПГМГ у різних галузях промисловості доволі широка: виробництво дезінфікуючих засобів; консервант, бактерицид, антимікробний реагент; біоцидна присадка; медична і ветеринарна дезінфекція; дезінфекція в харчовій промисловості; дезінфекція систем вентиляції та кондиціонування повітря; очищення і знезараження води; дезінфекція поверхонь приміщень, обладнання та ємностей зберігання, транспортування, подачі і розливу питної води; добавка для створення біоцидних фарб; надання біоцидних властивостей полімерам, бетону, деревині.

Натуральна шкіра – природний білковий матеріал, що набуває товарної якості після багатостадійної комплексної технологічної обробки хімічними матеріалами. Як готова продукція (натуральна шкіра) та вироби з неї, так і шкіряний напівфабрикат є поживним джерелом для деяких видів бактерій і мікроскопічних грибів.

### **Постановка завдання**

Мета дослідження полягає у вивченні особливості застосування ПГМГ на різних стадіях обробки шкіряного напівфабрикату.

На різних стадіях виробництва шкіри характер біоураження та розвиток мікроорганізмів різний. На стадії консервування найбільш активні аеробні бактерії, здатні пошкоджувати волосяний покрив, глобулярні білки дерми, що може викликати розпад колагену. При консервуванні шкіряної сировини для запобігання біоураженню традиційно застосовують хлорид натрію та антисептичні препарати різної природи. На стадії зоління активними є неспоруючі та споруючі бактерії, що гинуть або припиняють свій ріст та розмноження за рахунок обробки голини гашеним вапном. Під час переддубильно-дубильних процесів може виникнути біоураження голини бактеріями та деякими видами грибів. Застосування ПГМГ для комплексного захисту білкової структури натуральної шкіри від біоураження з практичної точки зору є доволі цікавим.

### **Результати та їх обговорення**

Згідно роботи [6] проведено дослідження характеру взаємодії продуктів модифікації ПГМГ з колагеном дерми. Дослідження проведено на моделях колагену – амінокислотах та желатині. Наявність взаємодії встановлено фотометричними методами (табл. 1).

**Таблиця 1**  
**Взаємодія модифікованих сполук ПГМГ з амінокислотами**

Назва амінокислоти	Оптична густина розчину			
	метилольних похідних ПГМГ		ПГМГ – $\beta$ - нафтол	
	після змішування	через добу	після змішування	через добу
Аланін	0,184	0,128	1,176	0,930
Аспарагінова кислота	0,091	0,081	0,860	0,937
Аргінін	0,093	0,058	0,471	1,636
Лізін	0,116	0,081	0,523	1,050
Серин	0,089	0,049	0,826	1,400
Фенілаланін	0,130	0,140	1,704	2,726
Гістидин	0,090	0,105	1,425	1,703
Метіонін	0,132	0,150	1,170	1,561
Цистин	0,115	0,124	1,026	1,031

Згідно аналізу встановлено, що найбільшої зміни оптичної густини розчинів при змішуванні реагентів було досягнуто для амінокислот основного характеру. Тобто, існує можливість утворення хімічних зв'язків між метилольними групами полімеру та аміногрупами білка.

Також були вивчені особливості дублення, наповнювання та фарбування шкіряного напівфабрикату за умови застосування в технології ПГМГ. Згадані технологічні процеси виробництва шкіри супроводжуються використанням хромового дубителя (процес дублення), синтетичних дубителів (процес наповнювання) та синтетичних барвників (процес фарбування). Всі перераховані сполуки несуть певне навантаження на навколишнє середовище, що потребує ретельної очистки стічних вод підприємства після проведення процесів. Зважаючи на це, необхідно не тільки посилити опір шкіри агентам біоураження, а і застосувати при цьому технології, що

сприяють більш повному відпрацюванню робочих розчинів при проведенні технологічних процесів. А, зважаючи на структуру ПГМГ, це можливо.

Дослідження [7-9] стосувались дубильних процесів за умови використання хромового дубителя та без нього; а також технології суміщених обробок «дублення–фарбування» та «дублення–наповнювання».

Для дублення [8] запропоновано одночасне використання хромового дубителя та продуктів модифікації ПГМГ формальдегідом. Спосіб дозволяє підвищити температуру зварювання напівфабрикату, збільшити товщину напівфабрикату на 20%, скоротити тривалість дублення, підвищити екологічність процесу. При заміні ПГМГ, модифікованого формальдегідом, на метилольні похідні ПГМГ спостерігається зростання інтенсивності хромового дублення – відпрацювання сполук хрому зростає на 38-48 % в порівнянні з традиційними технологіями.

В результаті проведення вищезгаданого експерименту встановлена фунгіцидна активність метилольних похідних ПГМГ – дублений напівфабрикат стає більш стійким до дії плісняви протягом тривалого часу без додаткових обробок. У стічних водах підприємств при цьому відсутні сполуки хрому, які характеризуються токсичністю, що підвищує екологічну безпеку виробництва.

Вивчення властивостей та структури ароматичних продуктів на основі ПГМГ дозволяє прогнозувати їх технологічні властивості та коло властивостей, що надаються шкірі при її обробці згаданими препаратами.

Ароматичні похідні ПГМГ мають властивості додублювати та наповнювати дерму, про що свідчить збільшення температури зварювання, товщини та об'єму напівфабрикату, з одночасним зниженням його пористості. Температура зварювання шкіряного напівфабрикату після 4 годин обробки метилольними похідними ПГМГ досягала 85 °С, а після пролежування – зросла до 94 °С. При цьому значення ХПК різко знизилася. За умови поєднання даного способу обробки дерми та її безхромового дублення можна випускати екологічно чисту шкіру, стійку до біоураження протягом тривалого часу [7].

Для фарбування шкіряного напівфабрикату запропоновано [9] використання гідроксилвісних ароматичних похідних ПГМГ. Метою пропонованої технології є спрощення технологічного циклу (виключення з технології процесу фарбування шкіри), підвищення технологічності та екологічності виробництва шкір, економія води і матеріалів з одночасним підвищенням біостійкості шкір. Для реалізації технології фарбування використовуються гідроксилвіснійароматичні похідні ПГМГ, що мають інтенсивне забарвлення. Для модифікації ПГМГ в даному випадку використовують одночасно формальдегід та ароматичні сполуки ( $\alpha$ -нафтол або резорцин). Після додублювання-наповнювання, шкіряний напівфабрикату набуває коричневого або червоного кольору, в залежності від умов синтезу та співвідношення модифікаторів при обробці ПГМГ. Отримане забарвлення стійке до сухого і мокрого тертя, дії органічних розчинників, біопошкоджень.

Використання похідних ПГМГ для покращення відпрацювання робочих розчинів шкіряного виробництва, особливо на стадії фарбувально-жирувальних процесів [7] показує, що введення модифікованого резорцином або  $\beta$ -нафтолом ПГМГ, що дозується у кількості 3-5 % маси партії у відпрацьовану жирувальну суміш, дозволяє втричі знизити величину ХПК стічних вод шкіряного заводу.

**Висновки.** В роботі вивчено шляхи застосування ПГМГ на різних стадіях обробки шкіряного напівфабрикату. У роботі представлена можливість застосування модифікованого ПГМГ на стадіях дублення, наповнювання та фарбування. Аналіз літератури підтверджує ефективність застосування похідних ПГМГ для підвищення екологічності процесів виробництва шкіри, покращення експлуатаційних властивостей

натуральної шкіри (підвищення температури зварювання напівфабрикату, зростання його товщини, змінипористості тощо). ПГМГ та його похідні можуть виконувати роль дубителя та наповнювача в дубильних та післядубильних процесах, але разом з тим і забезпечувати антибактеріальний захист напівфабрикату та готової шкіри.

Але слід пам'ятати, що використання біоцидних речовин, включаючи і ПГМГ, у виробництві шкіри та при її зберіганні, має певні обмеження через властивості самих біоцидів (клас небезпеки, вплив на властивості оброблюваного матеріалу, гранична концентрація у виробках тощо). Тому, у підборі біоцидних засобів для натуральної шкіри як товару широкого вжитку, необхідно суворо дотримуватися вимог безпеки цих товарів.

#### ЛІТЕРАТУРА:

1. Пехташева Е.Л. Микробиологическая коррозия и защита от нее / Пехташева Е.Л., Нестеров А.Н., Заиков Г.Е., Софьина С.Ю., Дебердеев Р.Я., Стоянов О.В. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 5. – С. 131–134.
2. Україна в Європейському союзі : [Електронний ресурс] / Основні вимоги законодавства ЄС до безпеки та якості товарів. – Режим доступу : <http://ukraine-eu.mfa.gov.ua/ua/Ukraine+-+EU+export-import+helpdesk+/Non-tariff+regulation/Загальні+вимоги+ЄС+до+імпортованих+товарів>
3. Лисиця А. В. Вплив полігексаметиленгуанідину гідрохлориду на плазматичну мембрану фібробластів курячих ембріонів та на штучну бішарову ліпідну мембрану / Лисиця А. В., Кривошия П. Ю., Шатурський О.Я. // Біотехнологія. – 2010. – №2, т. 3. – С. 56-61.
4. Офіційний вісник Європейських Співтовариств : [Електронний ресурс] / Рішення Комісії 2005/344/ЄС. – Режим доступу : <http://www.derzhreestr.gov.ua/file/31052.doc>
5. Гембицкий П. А. Полимерный биоцидный препарат полигексаметиленгуанидин. – Запорожье : Полиграф, 1998. – 44 с.
6. Шкутов Ю.Т. Гистология и микробиология кожевенного сырья / Шкутов Ю.Т., Костылев А.Ф. – М.: Легкая индустрия, 1980. – 150 с.
7. Теоретические основы получения и применения продуктов модификации полигексаметиленгуанидина в практике кожевенного и мехового производства: автореф. дис. на соиск. учен. степ. док. техн. наук: Спец. 05.19.05 – Технология кожи и меха / О. Э. Кошелева ; НТИ (филиал) МГУТД. – М. : НТИ (филиал) МГУТД, 2004. – 52 с.
8. Патент РФ 21822178. Состав для дублирования кожи и меха / Кошелева О.Э., Попова Е.Н. (Россия); Заявл. 05.02.2001; Опубл 10.05.2002
9. Патент РФ (11)2182179. Состав для крашения кожи / Кошелева О.Э., Попова Е.Н. (Россия). Nou2000128510/12; Заявл.14.11.2000; Опубл 10.05.2002.

#### АННОТАЦИЯ

##### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНА В КОЖЕВЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

*В статье рассмотрено использование полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) кожевенной промышленностью с целью предотвращения биопоражения натуральной кожи. Сегодня отечественные производители натуральной кожи реализуют продукцию не только в готовом виде, но и в виде полуфабриката. Полуфабрикат часто транспортируется и хранится в местах, не приспособленных для этого. Санитарно - гигиенические условия хранения способствуют заражению товара бактериями или грибами. Для предотвращения заражения используют различные антибактериальные, противогрибковые и противоплесневые препараты, которые можно использовать как для обработки готовой кожи, так и для полуфабриката на стадиях его производства.*

*Для предотвращения биопоражения натуральной кожи на разных стадиях её обработки используют биоциды. Биоцидные вещества, проникая внутрь клетки, взаимодействуют с различными активными группами, нарушая тем самым процессы метаболизма и возникновения клеточных структур. Сильным дестабилизирующим действием на клетки обладают низкомолекулярные и высокомолекулярные катионные поверхностно-активные вещества. Из-за токсичности низкомолекулярных соединений, с практической точки зрения предпочтение отдаётся полимерным производным гуанидина. Цель исследования заключается в изучении особенности применения ПГМГ на разных стадиях обработки кожевенного полуфабриката. Результаты обзорной работы могут быть применены при разработке технологии производства кожи с антибактериальными свойствами.*

Дальнейшая работа предусматривает проведение исследований для определения оптимальной концентрации биоцидного препарата и выявление стадии его введения в технологическом цикле производства натуральной кожи.

**Ключевые слова:** биопоражение, биоцидное вещество, высокомолекулярное катионное поверхностно-активное вещество, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, кожа.

#### SUMMARY

##### **THE USE OF POLYHEXAMETHYLENEGUANIDINE DERIVATIVES IN THE LEATHER INDUSTRY**

The use of polyhexamethyleneguanidine hydrochloride (PHMG) in the leather industry to prevent biodestruction of leather has been analyzed in the article. Today domestic producers of leather sell products not only in finished form, but also in the form of semi-finished products. Semi-finished product is often transported and stored in places that are not designed for it. Sanitary and hygienic storage conditions lead to infection by bacteria or fungi goods. To prevent the contamination are used different antibacterial and antifungal medicines that can be used as for processing of ready leather and semi-finished products for at the production stage.

To prevent the biodestruction of leather in various stages of its processing are used biocides. Biocidal substances penetrate inside cells interacting with different active groups, violating the metabolism and the emergence of cellular structures. A strong destabilizing effect on the cells have low and high molecular weight cationic surface and active substance. Considering the low toxicity of compounds from a practical standpoint preference is given to polymeric guanidine derivatives. The purpose of the study has been to examine the features of the application PHMG at various stages of processing of semi-finished leather. The observation results of the development of production technology of leather may be applied with antimicrobia properties. The further work involves the studies on determination of optimal concentration of biocide product and the identification of its introduction to the technological cycle of leather production.

**Keywords:** biodeterioration, biocidal substance, high-molecular cationic surface and active substance, polyhamethyleneguanidine, hydrochloride, leather.

УДК 675.266

#### ПЕРГАМЕНТ: ОСОБЛИВОСТІ ВИГОТОВЛЕННЯ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ

КОЛЕСНИК Т.О.<sup>1</sup>, АНДРЕЄВА О.А.<sup>1</sup>, МАЙСТРЕНКО Л.А.<sup>1</sup>, АСАУЛОВА О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Київський національний університет технологій та дизайну

<sup>2</sup> Національний науково-дослідний реставраційний центр України (м. Київ)

Основною проблемою виготовлення пергаменту завжди була проблема формування та збереження його властивостей. Мета даної роботи полягала в аналізі доступних літературних джерел стосовно особливостей виготовлення та властивостей пергаменту, проведенні пошукових досліджень для формування підходу до створення новітньої технології обробки і виявлення прийнятних методів аналізу цього специфічного біоматеріалу. За об'єкт дослідження обрали технологічні процеси виготовлення стародавнього і сучасного пергаменту, за предмет – структуру і властивості пергаменту, виготовленого за певною технологією. В роботі аналізували зразки сучасного пергаменту зі шкур великої рогатої худоби, призначеного для виготовлення абажурів. Для цього застосовували традиційні фізико-хімічні та сучасні методи аналізу (мікроскопічний, математичну статистику). На підставі проведених досліджень було встановлено, що пергамент є абсолютно унікальним шкряним матеріалом, який суттєво відрізняється від усіх інших видів шкіри як за структурою, так і за властивостями. Це зумовлено багатьма вихідними чинниками (видом, віком, статтю, середовищем існування тварин; особливостями морфологічної структури колагену як основної складової шкіри та вичиненої шкіри), а також умовами обробки. Одержані результати будуть враховані у подальших дослідженнях, які планується проводити у напрямі удосконалення технології виготовлення пергаменту різного цільового призначення.

**Ключові слова:** пергамент, особливості виготовлення, призначення, структура, властивості.

Одним із стародавніх видів шкіри є пергамент – недублена шкіра, одержана зі шкур різних, переважно молодих, свійських тварин (овець, кіз, корів) і диких звірів