

УДК 675.08:541.6

А.В. НІКОНОВА, О.А. АНДРЕЄВА, Л.А. МАЙСТРЕНКО
Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОЛАГЕНУ З ПОЛІМЕРНИМИ ТА ДУБИЛЬНИМИ СПОЛУКАМИ ТИТАНУ

Для встановлення механізму титанполімерного дублення проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження препарату колагену, обробленого полімерними сполуками – похідними малеїнової та акрилових кислот і дубильними сполуками титану у вигляді сульфатотитанілату амонію. Визначено характер та зміну відносної оптичної густини смуг поглинання функціональних груп білка залежно від виду застосованих полімерів. Встановлено, що полімерна обробка сприяє взаємодії сполук титану з азотовмісними та гідроксильними групами колагену.

Ключові слова: колаген, полімерні сполуки, дубильні сполуки титану, ІЧ-спектроскопія, взаємодія.

A. V. NIKONOVA, O. A. ANDREYEVA, L. A. MAISTRENKO
Kyiv National University of Technologies and Design

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF COLLAGEN WITH POLYMERIC AND TITANIUM TANNING COMPOUNDS

The IR-spectroscopic investigation of collagen preparation treated by polymeric compounds, which are derivatives of maleic and acrylic acids in combination with titanium tanning compounds in the form of titan-ammonium double sulphate was carried out in order to establish the mechanism of titanium-polymeric tanning. The nature and changing of the relative optical absorption density of protein functional groups bands were established according to the type of polymers. The results of spectral analysis indicate that the polymeric treatment promotes interaction of titanium compounds with amine and hydroxyl groups of collagen.

Keywords: collagen, polymeric compounds, titanium tanning agents, IR-spectroscopy, interaction.

Вступ

Одним з найпоширеніших природних високомолекулярних сполук є волокнистий колаген – основна складова шкірного покриву тварин, що слугує об'єктом дослідження для фахівців різного профілю – біохіміків, медиків, технологів й застосовується під час виготовлення товарів широкого асортименту: медичних препаратів, косметичних засобів, харчових добавок, шкіряно-хутрових виробів тощо. Характер модифікації колагену шляхом обробки хімічними реагентами визначає специфіку його переробки та застосування [1, 2]. Тому виявлення механізму взаємодії в системі «колаген-хімічні речовини» має науково-практичне значення, оскільки дозволяє пояснити особливості формування структури та властивостей дерми, насамперед, під час процесу дублення, і є визначальною умовою в ході розробки сучасних технологій виробництва натуральної шкіри [3, 4].

Постановка завдання

На сьогоднішній день перспективними речовинами для ефективного виконання процесу мінерального дублення являються полімерні сполуки, які здатні взаємодіяти з колагеном та застосованими дубителями з утворенням зв'язків різного типу, що сприяє формуванню структури і споживчих властивостей шкіри [5–7]. Прикладом таких речовин можуть бути водорозчинні полімерні сполуки на основі ненасичених малеїнової та акрилової кислот, які завдяки наявності різноманітних груп та зв'язків добре суміщаються з колагеном і дубильними сполуками хрому, забезпечуючи тим самим високий ступінь відпрацювання робочих розчинів, термостійкість, міцність та пружно-пластичні властивості шкіри [8, 9]. Разом з тим, застосування зазначених полімерів розглядалось лише при дубленні шкір сполуками хрому. З огляду на актуальність розробки хромощадних, а також безхромових технологій шкіряного виробництва, за участю авторів досліджено застосування полімерних сполук на основі ненасичених карбонових кислот під час дублення сполуками титану як альтернативи сполукам хрому. В результаті встановлено скорочення тривалості обробки при досить високих показниках термостійкості та формування об'єму напівфабрикату титанполімерного дублення [10]. Проте, особливості взаємодії з колагеном полімерних і дубильних сполук титану не вивчалися, тому метою даної роботи було дослідити систему «колаген-полімер-титановий дубитель». Для здійснення цієї мети поставлено завдання встановити характер взаємодії колагену з полімерними сполуками на основі малеїнової та акрилової кислот і дубильними сполуками титану у вигляді сульфатотитанілату амонію за допомогою інфрачервоної спектроскопії як найбільш поширеного універсального методу інструментального аналізу [11].

Об'єкти та методи дослідження

З урахуванням складності структури колагену та наявності в ній супутніх речовин і домішок, за об'єкт дослідження обрано препарат колагену після обробки полімерними і дубильними сполуками титану; у якості предмету дослідження – характер взаємодії колагену, як вихідного, так і обробленого полімерними сполуками, з титановим дубителем. У якості моделі колагену використано волокнистий препарат колагену, отриманий за методикою ТОВ «ТОМІГ» (м. Миколаїв) з голиних відходів та непридатного для

виробництва шкір спилку шкір великої рогатої худоби.

Дослідні зразки обробляли на лабораторній установці для збовтування у такій послідовності: спочатку полімерними сполуками, потім титановим дубителем. Для цього використали: *a)* похідні малеїнової (продукт Кго, активність 21,5 %) та акрилової (продукти TP і CP з активністю відповідно 13,5 і 32,5 %) кислот – нетоксичні, водорозчинні й стійкі до дії електролітів реагенти; *б)* сульфатотитанілат амонію (СТА) з активністю 22,4 % (у перерахунку на оксид титану). Параметри обробки: рідинний коефіцієнт – 50, температура – 20 °С, тривалість – 1,5 год, витрата матеріалів – 5,0 % (від маси зразків, у перерахунку на сухий залишок полімеру та оксид титану). Контрольні зразки обробляли лише дубителем СТА.

У подальшому всі досліджувані зразки сушили, подрібнювали, спресовували у таблетки з бромідом калію й направляли на ІЧ-спектроскопічний аналіз, який проводили на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма "BRUCER", Німеччина). Одержані спектрограми пропускання в діапазоні 400-4000 cm^{-1} обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [12, 13]. За внутрішній стандарт обрали смуги при частотах 2940-2920 та 1340-1330 cm^{-1} , що відповідають валентним (ν) і деформаційним (δ) коливанням груп -CH та -CH₂, оскільки зміна оптичної густини в зазначеному діапазоні несуттєва. Ідентифікацію досліджуваних об'єктів виконували на підставі чисельних робіт в області інфрачервоної спектроскопії [14–16]. Найбільш характерні частоти смуг поглинання на ІЧ-спектрограмі вихідного препарату колагену наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Основні частоти найважливіших смуг поглинання на ІЧ-спектрограмі вихідного препарату колагену

Частота, cm^{-1}	Тип сполуки, група	Частота, cm^{-1}	Тип сполуки, група
3330-3400	Амід А (νNH), Іміни ($\nu\text{C}=\text{N}$), що перекриваються між- та внутрішньо-молекулярними водневими зв'язками бічних ланцюгів (νOH)	1330-1345	Алкани (δCH_3)
3070-3085	Амід В (100 % νNH)	1230-1245	Амід ІІІ (10 % νCO , 30 % νCN , 30 % δNH , 10 % $\text{CN}=\text{O}$), Аміни (νCN), Спирти ($\delta\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{O}$)
2920-2930	Алкани (νCH_2), Алкени (νCH)	1200-1230	Спирти втор., трет. ($\nu\text{C}=\text{O}$), Дикарбонові кислоти (COC)
1640-1665	Амід І (80 % νCO , 10 % νCN , 10 % δNH), Карбонільні сполуки ($\nu\text{C}=\text{O}$)	1160-1200	Спирти втор., трет. ($\nu\text{C}=\text{O}$)
1530-1550	Амід ІІ (40 % νCN , 60 % δNH), Карбонові кислоти (COO^-)	1080-1095	Карбоновий кістяк (C-C) Спирти перв. ($\nu\text{C}=\text{O}$)
~1444	Алкани (δCH_3), Спирти (δOH), Алкени (δCH)	~675	Транс- та цис-алкени (δCH), Спирти (δOH , зв'язані)

Результати дослідження, їх обговорення

Із загального аналізу одержаних спектрограм (рис. 1) випливають такі закономірності: 1) наявність сильної широкої смуги поглинання в області частот 3200-3600 cm^{-1} , що пояснюється утворенням міжмолекулярного водневого зв'язку аміних та гідроксильних груп; 2) зменшення інтенсивності смуг поглинання при частотах 3082-3348, 1538-1545, 1231 cm^{-1} , що відповідають коливанням Амідів А, В, ІІ, ІІІ.

Більш поглиблений аналіз спектрограм зразків препарату колагену в результаті обробки полімерними і дубильними сполуками титану виявляє чіткі зміни характеру та оптичної густини окремих смуг поглинання.

Зміну показника відносної оптичної густини Z визначали відношенням відносної оптичної густини вихідного препарату колагену D_i/D_c (K) до відносної оптичної густини цього препарату після обробки дубильними сполуками титану D_i/D_c ($K+\text{СТА}$), а також до відносної оптичної густини препарату після обробки полімерними сполуками і дубителем D_i/D_c ($K+\text{П}+\text{СТА}$) (табл. 2). Зменшення інтенсивності смуг поглинання модифікованих зразків, зумовлене взаємодією в системі «колаген-хімічні речовини», відповідає збільшенню величини показника Z ($Z-1,0$). Збільшення інтенсивності смуг поглинання, що виникає через присутність функціональних угруповань (зв'язків) застосованих реагентів, відповідає зменшенню цього показника ($Z-1,0$).

Обробка колагенового препарату одним дубителем СТА призводить до зменшення інтенсивності смуг поглинання при частотах 3390, 1647, 1534 cm^{-1} , які відповідають коливанням азотовмісних пептидних груп (Аміди А, І, ІІ), вторинних і третинних амінів, а також водневих зв'язків карбонільних сполук. Карбоксильні групи колагеном не приймають участі у взаємодії з титановими комплексами, що повною

мірою відповідає сучасним уявленням про механізм процесу дублення сполуками титану [17].

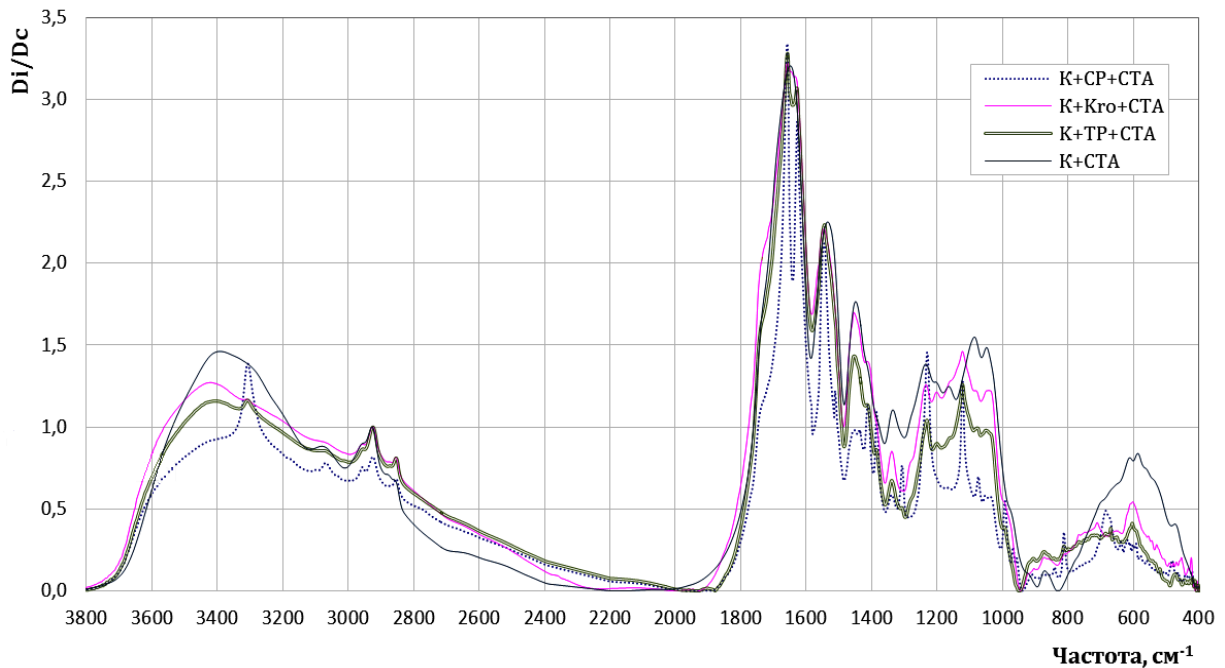


Рис. 1. ІЧ-спектрограми препарату колагену після обробки полімерними та дубильними сполуками титану

Таблиця 2

Зміна відносної оптичної густини на ІЧ-спектрограмах препарату колагену після обробки полімерними та дубильними сполуками титану

Частота, см ⁻¹	Тип сполуки, група	Зміна відносної оптичної густини Z			
		K+STA	K+CP+STA	K+TP+STA	K+Kro+STA
3307-3423	Амід А (ν NH) Іміни (ν CN), між- та внутрішньо-молекулярні водневі зв'язки бічних ланцюгів (ν OH)	1,339	1,697	0,401	2,036
3076-3080	Амід В (100 % ν NH), Димери кислот (ν OH), Алкени	0,899	1,496	–	–
2920-2930	Алкани (ν CH ₂), Алкени (ν CH)	1,000	1,000	1,000	1,000
1627-1657	Амід І (80 % ν CO, 10 % ν CN, 10 % δ NH); Карбонільні сполуки (ν C=O)	1,376	0,582	0,378	0,541
1533-1544	Амід ІІ (40 % ν CN, 60 % δ NH), Карбонові кислоти (COO ⁻)	1,000	1,222	1,029	0,733
1440-1450	Алкани (δ CH ₃), Спирти (δ OH), Алкени заміщені (δ CH)	0,978	0,301	0,908	0,737
1330-1345	Алкани (δ CH ₃)	1,000	1,000	1,000	1,000
1230-1245	Амід ІІІ (10 % ν CO, 30 % ν CN, 30 % δ NH, 10 % CN=O), Аміни (ν CN), Спирти (δ C=O, ν C=O)	0,918	0,708	1,071	1,087
1160-1230	Спирти втор., трет. (ν C=O), Дикарбонові кислоти (ν COC)	0,809	1,570	1,525	1,334
1030-1122	Карбоний кістяк (C-C), Спирти перв., втор., трет. (ν C=O)	0,528	1,524	0,723	0,599
665-992	Металалкани (CH ₃), Спирти (δ OH, зв'язані)	1,159	1,635	1,348	–
586-600	Сульфатотитанілати (незв'язані)	0,833	1,922	0,840	0,830

У всіх випадках попередня обробка зразків полімерними сполуками послаблює взаємодію титанового дубителя з азотовмісними групами Амідів I при частоті 1656 см^{-1} . Разом з тим, полімерні сполуки посилюють взаємодію дубителя з азотовмісними групами Амідів інших типів: продукти Кго та СР – у випадку Амідів А при частотах 3423 та 3307 см^{-1} відповідно, продукти СР та ТР – Амідів II при частоті 1544 см^{-1} , продукт СР – Амідів В при 3069 см^{-1} , продукти ТР та Кго – Амідів III при 1337 см^{-1} . Ці зміни можуть вказувати не лише на взаємодію між гідроксильними і карбоксильними групами полімерів з амінними, пептидними та гідроксильними групами колагену, а й на перерозподіл зв'язків між колагеном, титановим дубителем та полімерними сполуками.

Розщеплення смуги поглинання в області 1656 см^{-1} з утворенням нового піку при більш низькій частоті (1627 см^{-1}) може свідчити про розклинюючу дію полімерів на структуру колагену, що призводить до розриву між- та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між пептидними групами і титановими комплексами. При цьому не виключена можливість участі у взаємодії із застосованими реагентами карбоксильних груп (частоти 1544 , 1230 см^{-1}) та гідроксильних груп колагену при високих частотах (1231 , 1071 см^{-1}) за рахунок водневих зв'язків, що можуть утворюватися у внутрішній сфері титанових комплексів. В області низьких частот 1221 , 1163 , 1122 та 1035 см^{-1} після обробки полімерами має місце збільшення інтенсивності смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням СО-груп спиртів. У разі застосування одного з акрилатів (продукт СР) інтенсивність смуги при 1035 см^{-1} збільшується, ймовірно, внаслідок присутності ненасичених зв'язків.

Суттєве зменшення інтенсивності смуг на спектрограмах препарату колагену після полімерної обробки при частотах 2853 , 1441 , 1307 , 992 , 875 см^{-1} є проявом валентних та деформаційних коливань алканів, ненасичених зв'язків транс- і цис-алкенів в структурі полімерів, коливань зв'язків $-\text{CH}_2-$ груп колагену, а при 418 , 422 , 452 , 519 см^{-1} – титанполімерних комплексів.

Одержані дані корелюють з результатами дослідження процесів дифузії та взаємодії дубильних сполук титану в драглях желатину, згідно з якими застосування полімерів – похідних малеїнової та акрилової кислот – позитивно впливає на швидкість проникнення та фіксацію сульфатотитанілату амонію в драглі желатину, що виявляється у підвищенні коефіцієнту дифузії на $9-38\%$, а температури плавлення на $4-6\text{ }^\circ\text{C}$.

Висновки

Для встановлення механізму титанполімерного дублення вивчали взаємодію колагену з полімерами і дубильними сполуками титану. З цією метою провели ІЧ-спектроскопічні дослідження препарату колагену з недублених відходів шкіряного виробництва, для обробки якого використали похідні малеїнової і акрилової кислот, а також сульфатотитанілат амонію.

На підставі аналізу одержаних спектрограм встановили вплив полімерних сполук на характер взаємодії колагену з дубильними сполуками титану, що виявляється у зміні інтенсивності смуг поглинання в областях спектру, які відповідають частотам коливань азотовмісних та гідроксильних груп білка. Результати роботи не суперечать раніше одержаним даним й дозволяють пояснити покращення показників термостійкості та об'ємного виходу шкіряного напівфабрикату титанполімерного дублення порівняно з відомими технологіями особливим характером формування структури дерми внаслідок утворення зв'язків різного типу (колаген – полімер, колаген – полімер – колаген, колаген – полімер – титановий дубитель, колаген – полімер – титановий дубитель – колаген тощо).

Література

1. Михайлов А. Н. Химия и физика коллагена кожного покрова / Михайлов А. Н. – М. : Легк. индустрия, 1980. – 232 с.
2. Shoulders M. D. Collagen structure and stability / M. D. Shoulders, R. T. Raines // Annual Review of Biochemistry. – 2009. – No 78. – P. 929–958.
3. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / [А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреева, О. Д. Орлова]. – К. : КНУТД, 2007. – 190 с.
4. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. – К. : Фенікс, 2012. – 344 с.
5. Сысоев В. А. Повышение эффективности хромового дубления при использовании продуктов модификации циклокарбонатов / В. А. Сысоев, И. Ш. Абдуллин, А. Р. Гарифуллин и др. // Кожев.-обувная пром-сть. – 2009 – № 3. – С. 16–17.
6. Combination tanning system based on dialdehyde olginic acid : an ecofriendly organic approach / G. C. Jayakumar, L. S. Bala [and others] // JALCA. – 2011. – Vol. 106, № 2. – P. 50–58.
7. Using of Hyperbranched Poly(amidoamine) as Pretanning Agent for Leather / Amal Amin Ibrahim, Moshera S. A. Youssef, El-Shahat H. A. Nashy, and Mohamed M. Eissa // International Journal of Polymer Science. – 2013. – P. 1–8. – URL : <http://dx.doi.org/10.1155/2013/120656>
8. Майстренко Л. А. Производство одежной кожи из овчины с применением полимерного материала / Л. А. Майстренко, О. А. Андреева // Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование : материалы XI Международной научно-практической конференции. – Улан-Удэ : Изд-во ВСГУТУ, 2015. – С. 20–

25.

9. Nikonova A. Application of advanced polymeric compounds for development of leather production / A. Nikonova, O. Andreyeva, L. Maistrenko // IOP Conf. Series: Materials and engineering. – 2016. – 111 (1). – P. 1–6. – URL : <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/111/1/012024?fromSearchPage=true>

10. Ніконова А. В. Дослідження процесу дублення сполуками титану в присутності полімерів / А. В. Ніконова, О. А. Андрєєва, Л. А. Майстренко // Вісник ХНУ. – 2015. – № 4. – С. 93–97.

11. Гармаш А. В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа / А. В. Гармаш. – М. : Высший химический колледж, 1995. – 39 с.

12. Миронов В. А. Спектроскопия в органической химии / В. А. Миронов, С. А. Янковский. – М. : Химия, 1985. – 232 с.

13. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Изд-во иностр. литературы, 1963. – 592 с.

14. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Изд-во Мир, 1991. – 269 с.

15. Годнева М. М. Химия подгруппы титана : сульфаты, фториды, фторосульфаты из водных сред / М. М. Годнева, Д. Л. Мотов. – М. : Наука, 2006. – 302 с.

16. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений : [справочные материалы] / Б. Н. Тарасевич. – М. : МГУ, 2012. – 55 с.

17. Метелкин А. И. Титановое дубление / А. И. Метелкин, Н. Т. Русакова. – М. : Легк. индустрия, 1980. – 152 с.

Рецензія/Peer review : 28.7.2016 р.

Надрукована/Printed : 25.8.2016 р.

Рецензент: проф. О. М. Савчук