

М.О. МАРУХЛЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

В.А. ПАЛАМАР, О. Р. МОКРОУСОВА

Київський національний торговельно-економічний університет

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ МОДИФІКОВАНИХ ДИСПЕРСІЙ МОНТМОРИЛОНІТУ З КОЛАГЕНОМ ДЕРМИ

Стаття присвячена вивченню взаємодії модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми, що оцінювали за допомогою ІЧ-спектроскопічних досліджень на желатині, як моделі колагену. Для структурування желатину використано основний сульфат хрому та хром-модифіковану дисперсію монтморилоніту. Встановлено хімічну взаємодію хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту з реакційно здатними групами білка дерми. ІЧ-спектроскопічний аналіз виявив ефективну фізико-хімічну взаємодію між колагеном та хром-модифікованою дисперсією монтморилоніту, яка підтверджується утворенням чисельних водневих і координаційних зв'язків за участю іонізованих карбоксильних, аміно-ефірних і пептидних груп желатину та активними центрами мінералу.

Ключові слова: хімічна взаємодія, дисперсія, модифікація, монтморилоніт, хромовий дубитель, виробництво шкір.

M.O. MARUKHLENKO

Kiev National University of Technologies and Design

V.A. PALAMAR, O. R. MOKROUSOVA

Kiev National University of Trade and Economics

INFRARED SPECTROSCOPIC RESEARCHES OF THE INTERACTION OF MODIFIED DISPERSIONS OF MONTMORILLONITE WITH COLLAGEN OF THE DERMIS

This article is dedicated to the study of interactions between modified montmorillonite dispersions with collagen dermis, using infrared spectroscopic investigation on gelatine as a model of collagen. The basic sulphate chromium and chromium-modified dispersion of montmorillonite were used for the structuring of gelatine. It has been found that chromium complex displaces water from interlayer space of montmorillonite to form hydro-complex ions, which have high polarization and adsorption capacity for interaction with collagen dermis. The IR spectroscopic investigation revealed that treatment of gelatine with a chromium-modified dispersion of montmorillonite promotes the efficient physical-chemical interaction, which is characterized by the formation of multiple hydrogen and coordination bonds involving ionized carboxyl, amino, ether and peptide groups of gelatine with the active mineral groups. The formation of hydrogen bonds O-C-O and CH₂-protein groups with surface hydroxyl groups of montmorillonite type Si-O ... H-C and Si-O -H...O-C as well as Si-O...HN with NH-protein groups is characteristic of interactions between native gelatine functional groups and active centers of chromium-modified montmorillonite.

Keywords: chemical interaction, dispersion, modification, montmorillonite, chrome tanning agents, production of leather.

Вступ

Основним білком дерми шкір тварин є колаген, який характеризується багаторівневою, ієрархічною структурою і, як пористий матеріал, містить пори різних розмірів, що варіюються в діапазоні від 1 нм до 200 мкм та утворюють мікро ($r_{\text{пори}} \leq 1$ нм), мезо- (1 нм $\leq r_{\text{пори}} \leq 200$ нм) та макропористу ($r_{\text{пори}} \geq 200$ нм) структуру [1].

Під час виробництва натуральної шкіри відбувається руйнування зв'язків в структурних елементах колагену та утворення нових в результаті реакції з хімічними речовинами. Для ефективного формування структури дерми необхідно забезпечити структурування її елементів, тому доцільно використовувати матеріали з відповідними функціональними групами та співрозмірними частинками.

Традиційно для структурування колагену дерми використовують мінеральні та органічні дубителі. У виробництві 80 % шкір для дублення застосовують основний сульфату хрому, який являє собою комплексну сполуку і ефективно формує структуру дерми на різних рівнях її будови шляхом утворення координаційних зв'язків з карбоксильними групами колагену. Основним недоліком хромового способу дублення є неефективне використання сполук хрому, тому що майже 40 % дубильних сполук залишається у відпрацьованому розчині [2]. Для подальшої і повної фіксації структури дерми використовують органічні дубителі, полімерні сполуки та мінеральні наповнювачі (каолін, монтморилоніт тощо) [3].

Практичний інтерес у виробництві шкіри під час дублення представляє використання дисперсій монтморилоніту (ММТ), враховуючи, що після модифікації мінеральні частинки дисперсій можуть змінювати розмір та заряд поверхні [4]. Доведено, що цілеспрямована модифікація монтморилоніту основним сульфатом хрому дозволяє ефективно формувати колагенову структуру дерми. При цьому використання хром-модифікованої дисперсії монтморилоніту (Cr-ММТ) на стадії дублення сприяє раціональному використанню сполук хрому через утворення зв'язків з функціональними групами колагену та активними центрами монтморилоніту [4, 5].

Постановка завдання дослідження

Враховуючи сучасний напрям наукових досліджень, які передбачають створення екологічно безпечного виробництва шкіри [6], доцільними є дослідження, що спрямовані на застосування модифікованих дисперсій монтморилоніту для ефективного структурування колагену дерми.

Попередніми дослідженнями встановлено [5, 7], що застосування Cr-ММТ дисперсій сприяє високому рівню поглинання сполук хрому та зменшенню їх кількості у відпрацьованій рідині на 30 %. Застосування вказаних дисперсій сприяє покращенню показників формування структури дерми та фізико-механічних властивостей при зменшенні на 16 % витратах хромового дубителя [5]. Також відомо, що модифікація мінеральних дисперсій сприяє отриманню максимально розріджених дисперсій монтморилоніту (за рахунок пептизації мінеральних дисперсій) зі стабільним рівнем рН в межах 3-4 при витратах Cr_2O_3 на рівні 7,5–10 % від маси мінералу [4], що обумовлює можливість взаємодій мінеральних частинок з різними функціональними групами колагену та відповідними структурними елементами дерми.

Аналіз літературних джерел [8, 9] вказує, що розроблена хромзбережна технологія дублення шкір шляхом застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту забезпечує отримання м'якої шкіри з покращенням фізико-механічних показників, зменшеною жорсткістю, підвищеною стійкістю до намокання та гідротермічною стійкістю шкір на рівні 103-104 °С.

Однак недостатньо вивченим є питання щодо ефективності взаємодій модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми. В зв'язку з цим є актуальним встановлення хімічних взаємодій між групами колагену дерми та модифікованими дисперсіями монтморилоніту.

Об'єкти та методи дослідження

Мета даної роботи полягає у вивченні взаємодії модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми методом ІЧ-спектроскопічних досліджень.

Об'єктом дослідження роботи є ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодій модифікованих дисперсій монтморилоніту з колагеном дерми. Предметом дослідження є хімічні зв'язки між модифікованими дисперсіями монтморилоніту (ММТ) та функціональними групами колагену дерми.

Для досліджень використано технічний швидкорозчинний желатин кислотного способу отримання («Лисичанський желатиновий завод», Україна), амінокислотний склад якого близький до колагену. Використання такої моделі дозволяє досліджувати зміни й взаємодії, що відбуваються в білку на молекулярному рівні, без впливу на них надмолекулярної структури колагену. Властивості желатину (ГОСТ 11293-89): розмір часток < 5 мкм; рН в розчинному стані в кількості 1,0 % – $5,6 \pm 0,1$ %, вміст колагену – $83,32 \pm 0,03$ %; зола – $1,38 \pm 0,01$ %; вміст вологи – $15,3 \pm 0,1$ %.

В якості хромового дубителя використано основний сульфат хрому $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{6-2n}$, (Казахстан, «Актюбінський завод хромових сполук») з основністю $\text{OH}/\text{Cr} = 1,5$, вміст Cr_2O_3 – 25,6 %.

Бентонітові глини Дашуківського родовища (Україна) використано для встановлення взаємодій зі структурою дерми. Вміст монтморилоніту в бентонітових глинах склав 85 %. Дисперсію монтморилоніту модифікували поетапно карбонатом натрію та основним сульфатом хрому. Карбонат натрію в кількості 6,0 % від маси сухого мінералу в розчиненому стані додавали до водної дисперсії монтморилоніту концентрацією 100 г/л. Отриману дисперсію натрій-монтморилоніту (Na-ММТ) перемішували протягом 120 хв, а потім до дисперсії Na-ММТ додавали розчин основного сульфату хрому в кількості 10,0 % Cr_2O_3 від маси сухого мінералу.

Для визначення характеру взаємодії ММТ з колагеном дерми готували желатинові плівки товщиною 10–15 мкм та концентрацією білкової складової 1 %. Дослідні плівки оброблялись 5 % дубильних сполук хрому у перерахунку на оксид хрому (Ж_{Cr}) та модифікованими дисперсіями Cr-ММТ у кількості 6 % мінеральної частини від білкової складової ($\text{Ж}_{\text{Cr-ММТ}}$). Висушування досліджуваних плівок проводили на тефлоновій підкладці при температурі 18-20 °С протягом 96 год та при 35 °С протягом 6 годин.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на сучасному універсальному Фур'є – ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина) в межах 4000 - 400 cm^{-1} . Характер і ефективність взаємодій функціональних груп монтморилоніту з активними групами желатину оцінювали за зміною інтенсивності оптичної густини відповідних характеристичних смуг поглинання. Згідно літературних джерел [10–12] виконували аналіз смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних речовин і продуктів їх взаємодії відповідно до частот коливань характеристичних груп атомів.

Результати та їх обговорення

В результаті ІЧ-спектроскопічних досліджень монтморилоніту (рис. 1) встановлено, що спектр мінералу характеризується інтенсивною смугою 1168-1046 cm^{-1} , яка притаманна для кремнійкисневих структур, менш інтенсивною – в області 788 cm^{-1} та сильними смугами поглинання в області 529-461 cm^{-1} .

Згідно з літературними даними [12, 13] спектр монтморилоніту характеризується основними смугами, які відносяться до валентних зв'язків кремнію та водню з киснем. Широка смуга (рис. 1) при 1042 cm^{-1} відповідає валентним коливанням асиметричних і симетричних Si-O-Si тетрадрів кремнійкисневого каркасу та вказує на наявність вільних поверхневих гідроксильних груп. Інтенсивний дуплет при 463 cm^{-1} і 529 cm^{-1} характерний для діоктаедричних мінералів типу монтморилоніт і вказує на деформаційні коливання зв'язків Me-O та (O-Si-O). Смуга в інтервалі 788 cm^{-1} відповідає (O-Si-O), коливанням кілець з AlO_4 – тетрадрів. Смуга в області 694 cm^{-1} характерна для деформаційних коливань структурних гідроксильних груп мінералу, що зв'язані з октаедричними Al^{3+} катіонами. Смуги валентних OH-коливань, які характерні для структурних гідроксильних груп шаруватих силікатів, спостерігаються в області 3500-3200 cm^{-1} . Слабка смуга з частотою коливання 1637 cm^{-1} ймовірно характеризує деформаційні коливання Н-О-Н груп.

В області валентних коливань ОН зв'язку кількість смуг, а також співвідношення між їх інтенсивностями залежать від ступеня гідратації Cr^{3+} ММТ (рис. 3).

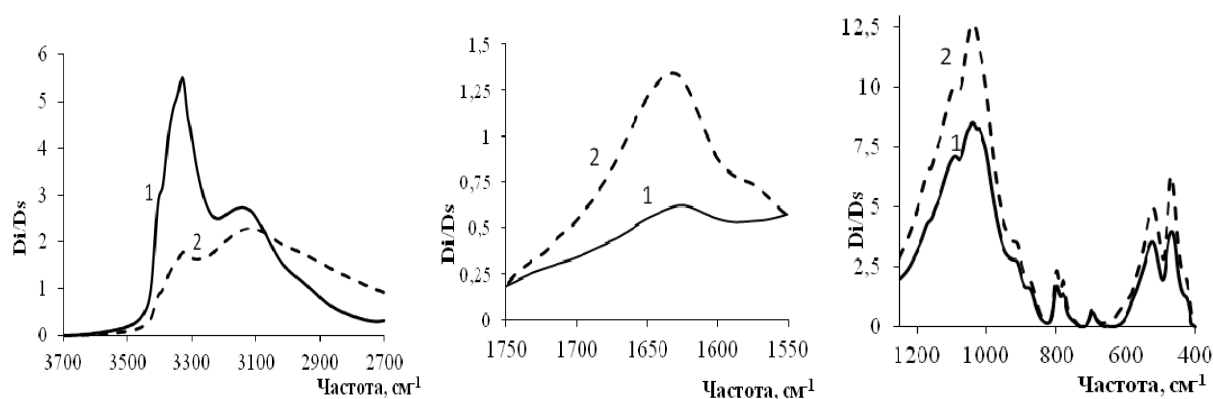


Рис. 1. Характеристичні смуги поглинання монтморилоніту (1) до та після модифікації (2) основним сульфатом хрому

Хромові солі в дисперсії ММТ гідролізуються з утворенням олігомерних комплексів, які входять в міжшаровий простір глини і після термічної обробки перетворюються на відповідні оксиди. Як олігомерні комплекси, так і утворені оксиди, виконують роль «стовпчиків», що утримують шари мінералу на певній відстані один від одного. Основні параметри таких структур – розміри пор, їх форма і розподіл – можуть задаватися в процесі модифікації ММТ і змінюватися в широких межах [14, 15].

В результаті ІЧ-спектроскопічних досліджень показано, що для Cr -ММТ смуга зв'язаної абсорбованої води при 3454 cm^{-1} зміщена в область більш низьких частот (3428 cm^{-1}). Також відбулось зменшення її інтенсивності внаслідок витягування ОН-груп.

Показники площі піків відносної густини поглинання (табл. 1) визначені за рівнянням Гауса [16]. Зміни конфігурації смуг поглинання та їх зсув дає можливість зробити висновок про природу міжмолекулярної взаємодії при дубленні колагену хромовим дубителем.

Деформаційні коливання H_2O в Cr -ММТ спостерігаються в області більш високих частот (1642 cm^{-1}), та характеризуються в 7 разів більшою інтенсивністю порівняно з ММТ в області смуги 3192 cm^{-1} , яка зміщена на 260 cm^{-1} в більш високочастотну область, ймовірно, за рахунок водневих зв'язків. Можна передбачити, що хромовий комплекс витісняє воду з міжшарового простору ММТ з утворенням гідроксокомплексних іонів, які володіють високою поляризованістю та адсорбційною здатністю.

Як показано в ряді робіт [13–15], окрім гідролізу в розчинах солей Cr^{+3} відбуваються процеси – комплексоутворення, конденсації та полімеризації (оліфікації та старіння), які призводять до утворення багатоядерних хромових сполук. Ці процеси супроводжуються не тільки зміною заряду гідроксокомплексних іонів і зафарбовуванням розчину, але й збільшенням їх молекулярної маси. Зміцнення структури ММТ зі збільшенням силосанових груп в області 1046 cm^{-1} внаслідок стиснення ОН-груп, а також збільшення площі під їх піками майже вдвічі, зумовлено такими гідроксокомплексними іонами Cr^{+3} , які знаходяться між силікатними шарами монтморилоніту.

Піки 529 і 461 cm^{-1} , що відповідають валентним коливанням зв'язку Cr-O в ІЧ-області, мають дещо більшу площу під піками в порівнянні зі спектром ММТ, що говорить про більш упорядковану кристалічну структуру Cr_2O_3 на поверхні ММТ.

Таблиця 1

Характеристичні смуги модифікованого монтморилоніту та зміна їх оптичної густини

Смуга, cm^{-1}	Група	Оптична густина, D/D_0 (за площами піків)	
		ММТ	Cr -ММТ
3640-3641	-ОН вільні	457,8	113,0
3454-3428	-ОН зв'язані	980,0	754,9
2932-3192	-ОН	91,3	169,1
2854-2980	H_2O , -ОН	6,7	295,1
1637-1642	-(H-O-H)	12,8	91,4
1168-1270	Si-O	207,0	413,3
1131-1189	Si-O	537,5	307,6
1042-1046	n (Si-O-Si), AlO_4 – тетраедри	1225,5	2028,7
788	-(O-Si-O), AlO_4	36,0	76,9
694	-(Al-OH)	14,6	12,0
529	-(O-Si-O), Me-O	205,2	357,8
463-461	-(O-Si-O), Me-O	158,2	218,4

Для спектру желатину спостерігається найбільш характерне поглинання в інтервалах частот 3300-3100 cm^{-1} та 1650-1245 cm^{-1} (табл. 2, рис. 2). Перша область відповідає валентним коливанням асоційованих NH_2 , NH та OH -груп. Смуга при 3330 cm^{-1} , обумовлена зв'язаними групами NH (Амід А), які приймають участь у створенні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Смуги при 2954 cm^{-1} , 2834 cm^{-1} відносяться до асиметричних та симетричних валентних коливань CH_2 груп.

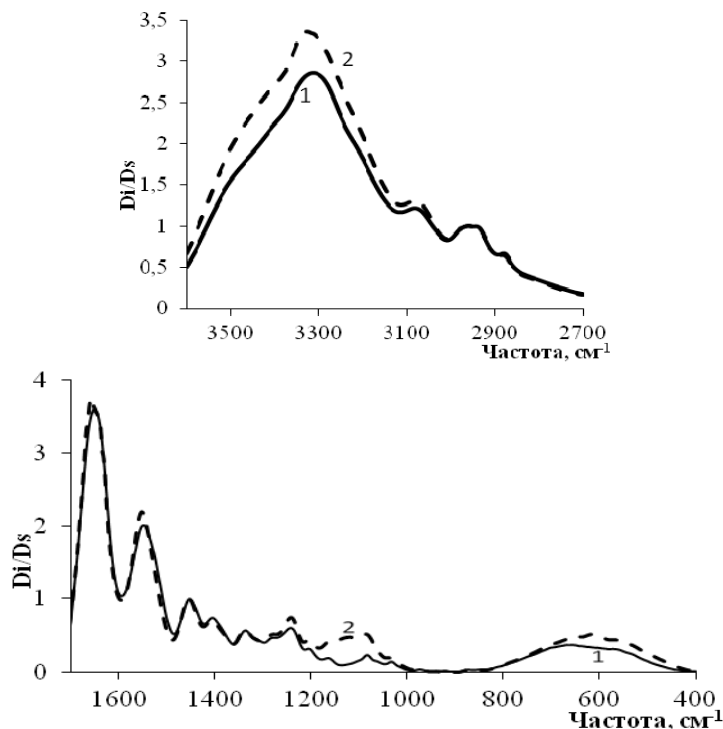


Рис. 2. Характеристичні смуги поглинання желатину до (1) та після модифікації (2) сполуками хрому

Для желатину в області 1650–1245 cm^{-1} (табл. 2) спостерігаються смуги поглинання Амиду I, Амиду II та Амиду III. Ця область пов'язана з поглинанням карбонільних груп $\text{C}=\text{O}$ і деформаційними коливаннями NH -груп, зокрема аміно-, іміногруп та гуанідинових угруповань. Так, інтенсивна смуга при частоті 1650-1660 cm^{-1} обумовлена валентними коливаннями асоційованих карбонільних груп $\text{C}=\text{O}$ (Амід I), а смуга 1540-1550 cm^{-1} характеризує деформаційні коливання NH -груп (Амід II) і меншою мірою CN -груп. Смуга Амід II дещо слабша від смуг карбонільного поглинання.

Інтервал 1160- 941 cm^{-1} поєднує набір смуг. Смуга 1163 cm^{-1} вказує на маятникові коливання груп NH_3^+ , смуги 1082 cm^{-1} та 1031 cm^{-1} характерні для валентних груп $-\text{CN}$, $\text{C}-\text{O}$ і $\text{C}=\text{C}$, а смуга 972 cm^{-1} відповідає зв'язаним NH - групам. В області 840-400 cm^{-1} характерні деформаційні коливання зв'язаних NH -груп з піками 672 cm^{-1} (Амід V) та 549 cm^{-1} (Амід VI). Ця смуга широка та менш інтенсивна.

Смуги в області частот 3330 cm^{-1} Амиду А симетричної зв'язаної NH - групи та 3071 cm^{-1} деформаційних $\text{N}-\text{H}^+$ коливань желатину приймають участь в утворенні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків.

Обробка желатину основним сульфатом хрому сприяє деяким змінам характеристичних смуг поглинання, що обумовлено хімічною взаємодією функціональних груп желатину з комплексними сполуками основного сульфату хрому. Характеристичні смуги поглинання хромованого желатину представлено в рис.2 і табл. 2.

Аналіз одержаних результатів (табл. 2) показує, що в спектрах хромованого желатину Ж_{Cr} найбільш істотні зміни спостерігаються в областях, характерних для поглинання карбоксильних, аміних та OH -груп. Слід вказати на зменшення площі під піками при 3333 cm^{-1} , 3072 cm^{-1} , 1081 cm^{-1} та збільшення такої площі під піками 1654 cm^{-1} , 1547 cm^{-1} , 1398 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} , 1245 cm^{-1} в спектрах Ж_{Cr} (табл. 3). Утворення поперечних зв'язків та формування структури колагену при дубленні відбувається за рахунок участі кінцевих карбоксильних і аміних груп, тому з'являється інтенсивна смуга поглинання при 1122 cm^{-1} за рахунок утворення зв'язків в структурі желатину з активними карбонільними та карбоксильними групами. При цьому утворюються додаткові зв'язки в результаті взаємодії з іоном металу-комплексоутворювача та витіснення із внутрішньої координаційної сфери сульфат-іону.

В результаті обробки желатину хром-модифікованою дисперсією монтморилоніту спостерігаються деякі відмінності у характері та інтенсивності смуг поглинання для $\text{Ж}_{\text{Cr-ММТ}}$ (рис. 3, табл. 3).

Для спектрів $\text{Ж}_{\text{Cr-ММТ}}$ цікавим є низькочастотна область (рис. 3) зі смугами, що містять валентні $\text{Cr}-\text{O}$ – групи та групи Амиду V і Амиду VI. Виходячи з аналізу відносних густин спектрів поглинання $\text{Ж}_{\text{Cr-ММТ}}$ в області 2824 cm^{-1} та 680-466 cm^{-1} найбільш вірогідним є утворення водневих зв'язків між функціональними

групами желатину та монтморилоніту типу Si-O...H-N з CH-групами білка та Si-O...H-N з NH-групами білка. Збільшення оптичної густини смуг поглинання при 529-561 cm^{-1} частково підтверджує утворення таких зв'язків.

Таблиця 2

Характеристичні смуги желатину та хромованого желатину

Желатин		Хромований желатин	
Смуга, cm^{-1}	Група	Смуга, cm^{-1}	Група
3330, 3200–3500	-NH зв., -OH	3337, 3200–3500	-NH зв., -OH
3071	-NH зв.	3072	-NH зв.
2955	-CH ₂ ас.	2954	-CH ₂ ас.
2834	-CH ₂ сим.	2813	-CH ₂ сим.
1654	Амід I, -C=O	1654	Амід I, -C=O
1543	Амід II, -NH, -CN	1547	Амід II, -NH, -CN
1454	CH ₂ нож.	1454	CH ₂ нож.
1398	-C=O, (COO ⁻)	1398	C=O вал. (COO ⁻)
1335	Амід III, -CN+-NH	1337	Амід III, -CN+-NH
1245	-CN, -NH	1245	-CN, -NH
1162	NH ₃ ⁺	1160	NH ₃ ⁺
–	–	1122	S=O, NH ₃ ⁺ , SO ₄ ²⁻
1082	-CN	1081	-CN, SO ₄ ²⁻
1031	-C-O, -C=C	1034	-C-O, -C=C
972	NH зв.	973	C-O вал., C=C вал.
672	-NH зв., Амід V,	685	NH -, Амід V, Cr ⁺³
–	–	604	Амід V, -NH, Cr ⁺³
549	Амід VI, -NH, -C=O	537	Амід V, -NH

В спектрах Ж_{Cr-ММТ} у високочастотній області виявлено незначне зменшення площі під піками смуг поглинання 3341 cm^{-1} (табл. 3) та зсув цих смуг в більш високочастотну область порівняно із зразком Ж_{Cr}. Ця особливість свідчить про утворення та перерозподіл водневих зв'язків в системі «Ж – Cr-ММТ».

Ймовірність міжмолекулярної взаємодії з колагеном підтверджується більшою оптичною густиною смуги 3330-3342 cm^{-1} у спектрах Ж_{Cr-ММТ} порівняно з Ж_{Cr}, а також помітним зменшенням значень оптичної густини смуг, що відповідають за коливання C=O та OH-груп (табл. 3).

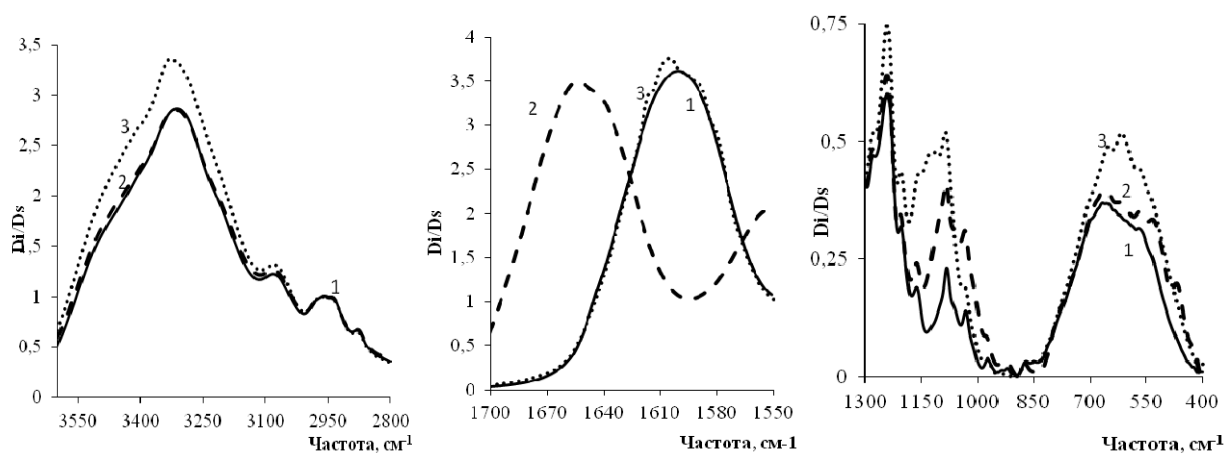


Рис. 3. Порівняння характеристичних смуг поглинання Ж (1), після модифікації хром-модифікованою дисперсією монтморилоніту Ж_{Cr-ММТ} (2) та основним сульфатом хрому Ж_{Cr} (3)

Як видно з табл. 3, площі піків 529 та 561 cm^{-1} для Ж_{Cr-ММТ} значно більші від площ піків хромованого желатину і зміщені в більш низькочастотну область. В таких системах можливе утворення координаційних зв'язків між карбоксилат-іонами структури желатину та солями хрому, а також електровалентних зв'язків за участю заряджених центрів Cr-ММТ та заряджених активних груп желатину. В області спектру 1246-918 cm^{-1} для Ж_{Cr-ММТ} виявлено суттєві відмінності площ піків, які відповідають коливанням карбонільної, амонійної, ефірної та сульфогруп желатину, а також вільних поверхневих гідроксильних груп Si-O-коливань. Можна передбачити, що відбувається значний перерозподіл інтенсивностей коливань для вищезазначених груп. Для Ж_{Cr-ММТ} вказані зміни обумовлені участю іонізованих карбоксильних, аміно-, ефірних і сульфогруп желатину та гідроксильних, валентних, деформаційних O-Si-O та Si-O-Si груп тетрадрів кремнійкисневого каркасу. Наразі порівняно з даними спектру Ж_{Cr} (табл. 3), для Ж_{Cr-ММТ} площа піку 1145 cm^{-1} збільшується майже у 8 разів та зміщується в більш

низькочастотну область (рис. 3), площа піку 1036 см^{-1} збільшується в 28,5 разів та зміщується в більш високочастотну область, а площа піку 1100 см^{-1} зменшується вдвічі та зміщується в високочастотну область, що свідчить про можливе утворення донорно-акцепторних координаційних зв'язків.

Таблиця 3

Зміна оптичних густин у спектрах модифікованого желатину

Смуга, см^{-1}	Група	Оптична густина, D/D_0 (за площами піків)		
		Ж	Ж _{Cr}	Ж _{Cr-ММТ}
3330-3337-3341-3342	-NH, -OH	986,7	1198,9	1139,5
3072	NH ₂ -NH	34,7	30,9	27,2
2834-2813-2824-2824	-CH ₂ сим., -OH	78,1	89,3	81,1
1654	-C=O, -(H-O-H)	180,1	184,4	174
1545	-NH ₂	67,5	70,8	66,6
1398	-C=O, (COO ⁻)	6,8	7,5	5,4
1336	-CN ⁺ -NH	5,7	6,4	5,2
1246	-CN, -NH	15,5	17,1	24,9
1162-1160-1145-1150	NH ₃ ⁺	1,0	2,2	17,9
1122	S=O, -CN, C-O, SO ₄ ²⁻	-	12,7	-
1082-1081-1100-1103	C-O, -CN, SO ₄ ²⁻	16,7	10,8	4,7
1021-1034-1036-1036	C-O, n (Si-O-Si), AlO ₄ – тетраедри	2,9	3,1	88,5
972-973	-C-H, NH зв.	0,4	0,3	-
918	Si-O, -OH	-	-	2,1
873	CO ₃ ²⁻ , AlO ₄ – тетраедрів	-	-	1,2
786	- (O-Si-O), AlO ₄	-	-	5,9
672-685-680-691	NH зв., Амід V, (Si-O) ₄ , Cr ⁺³ , Al ³⁺	57,9	43,4	39,1
604	Амід V, -NH, Cr ⁺³	-	22,8	-
549-537-529-561	Cr-O, Амід V, -NH	23,1	42,9	105,9
524	- (O-Si-O), Me-O	-	-	14,3
466	- (O-Si-O), Me-O	-	-	14,2

Можна передбачити, що в процесі обробки желатину відбувається хімічна та фізико-хімічна взаємодія між функціональними групами желатину та активними групами дубителя, в результаті чого виникають координаційні та водневі зв'язки типу «Ж–Cr–ММТ». Слід вказати на зменшення площі піків із максимумами поглинання при 1654 см^{-1} , 1545 см^{-1} , 1398 см^{-1} , 1336 см^{-1} для Ж_{Cr-ММТ} порівняно з спектрами Ж та Ж_{Cr}. Спектральні зміни подібного типу обумовлені міжмолекулярними взаємодіями, в яких карбоксильна група виступає в ролі електрондонора. Менша величина площі піку цих смуг поглинання для Ж_{Cr-ММТ} свідчить про те, що в результаті обробки желатину дисперсією Cr-ММТ збільшується енергія зв'язку, тобто він утворює міцніший зв'язок із карбоксильною групою, ніж хромсульфатний комплекс.

Отже, наявність зменшення площі піків в ІЧ-спектрах при взаємодії комплексу Cr-ММТ з желатином свідчить про утворення більш міцних зв'язків з білком, ніж для хромсульфатного комплексу.

При утворенні координаційного зв'язку карбоксильних груп желатину з іоном хрому, в першу чергу, буде відбуватися заміщення гідроксильних груп ММТ, потім карбоксильних, а вже потім аміногруп білка. Такий порядок заміщення найбільш вірогідний, враховуючи координаційну спорідненість карбоксильних груп колагену до іону хрому, яка значно вище, ніж для валентних коливань структурних гідроксильних груп Al³⁺-OH, тому ці групи найбільш лабільні в комплексі Cr-ММТ, і це означає, що їх заміщення буде відбуватися першочергово. При цьому, як видно з аналізу ІЧ-спектрів, при взаємодії модифікованої дисперсії з карбоксильною групою буде утворюватися більш міцний зв'язок, що можна пояснити трансвпливом інших лігандів, присутніх у комплексі хрому. Крім того, гідроксильні групи комплексу можуть утворювати водневий зв'язок з колагеном, виступаючи у ролі протондонора своїми гідроксильними групами. Тобто ММТ, з більшою долею вірогідності буде приймати участь в утворенні міжмолекулярних водневих зв'язків. Такого типу взаємодія достатньо чітко підтверджується зсувом піків смуг поглинання ІЧ-спектрів в області, що відповідає коливанням OH-груп. Як видно з аналізу експериментальних даних, комплекс Cr-ММТ має переваги перед хромсульфатним комплексом в тому, що при взаємодії з колагеном він утворює більшу кількість водневих зв'язків і утворює більш міцний зв'язок з карбоксильною групою білка. Можна спрогнозувати, що вище виявлені взаємодії сприятимуть кращому формуванню структури дерми, ефективнішому вибиранню солей хрому з робочого розчину та підвищенню температури зварювання колагену.

Висновок

В результаті ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено, що найбільш характерні смуги

поглинання желатину, як моделі колагену дерми, відповідають карбоксильним, аміно-, іміно-, гідроксильним групам тощо. Модифікація монтморилоніту основним сульфатом хрому сприяє змінам в високочастотній та низькочастотній області спектру мінералу. Встановлено, що хромовий комплекс витісняє воду із міжшарового простору монтморилоніту з утворенням гідроксокомплексних іонів, які мають високу поляризованість та адсорбційну здатність до взаємодії з колагеном дерми. ІЧ-спектроскопічний аналіз виявив, що обробка желатину дисперсією хром-модифікованого монтморилоніту сприяє ефективній фізико-хімічній взаємодії, яка характеризується утворенням численних водневих і координаційних зв'язків за участю іонізованих карбоксильних, аміно-, ефірних і пептидних груп желатину та активних груп мінералу. Для взаємодії функціональних груп нативного желатину з активними центрами хром-модифікованого монтморилоніту характерним є утворення водневих зв'язків O-C-O та CH₂-груп білка з поверхневими гідроксильними групами монтморилоніту типу Si-O...H-C та Si-O-H...O-C. Зроблено припущення, що відбуваються утворення водневих зв'язків між атомами азоту аміногруп желатину з протоном води в міжшаровому просторі монтморилоніту з катіонами в обмінному комплексі. Показано, що деяка частина молекул желатину вступає в специфічну взаємодію з обмінними катіонами мінералу, одночасно утворює водневі зв'язки з поверхневими атомами кисню або сусідніми атомами силікату та ефективно структурує колаген. В низькочастотній області спектру найбільш вірогідним є утворення водневих зв'язків типу Si-O...H-C між функціональними групами хром-модифікованого монтморилоніту з СН-групами білка, а також Si-O...H-N з NH-групами білка. Представлені структурні перетворення супроводжуються змінами площі піків характеристичних смуг поглинання желатину та їх зсувом.

Література

1. Mokrousova O. Hide and Skin of Mammals / O. Mokrousova, Yu. Volfkovich // Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology. – Springer London Ltd, 2014. – Part III/Chapter 12. – P. 251–266.
2. Журавський В. А. Технологія шкіри та хутра : підручник / В. А. Журавський, Е. Є. Касьян, А. Г. Данилкович. – К. : ДАЛПУ, 1996. – 744 с.
3. Данилкович А. Г. Технологія і матеріали виробництва шкіри : [навчальний посібник]. – 1-е видання / А. Г. Данилкович, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат. – К. : Фенікс, 2009. – 580 с.
4. Марухленко М. О. Колоїдно-хімічні властивості модифікованих дисперсій монтморилоніту для дублення шкір / М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова // Вісник КНУТД. – 2015. – № 5(90). – С. 211–220.
5. Паламар В. А. Застосування хром-модифікованих дисперсій монтморилоніту для стабілізації колагенової структури дерми / В. А. Паламар, М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – № 3. – С. 36–42.
6. Грищенко І. М. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія / Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. – К. : Фенікс, 2013. – 295 с.
7. Mokrousova O. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite / Mokrousova O., Palamar V., Danylkovych A. // Romania, Revista de Chimie. – Vol. 66. – № 3. – P. 353–357.
8. Патент України на корисну модель UA 105519 U, C14C 3/06. Спосіб виробництва шкір / М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова, В. А. Паламар. – № u201508734 ; заявл. 10.09.2015 ; опубл. 25.03.2016. – Бюл. № 6/2016.
9. Марухленко М. О. Розробка технологічних параметрів хромзбережної технології дублення шкір / М. О. Марухленко, О. Р. Мокроусова, О. А. Охмат // Вісник Хмельницького національного університету. – 2016. – № 2. – С. 258–262
10. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Беллами Л. – М. : Мир, 1974. – 444 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. – М. : Мир, 1965. – 216 с.
12. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов / Лазарев А.Н. – Л. : Наука, 1968. – 345 с.
13. Ogawa, M. Preparation of inorganic-organic nanocomposites through intercalation of organoammonium ions into layered silicates / M. Ogawa, K. Kuroda // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1997. – № 70. – P. 2593–2618.
14. Earley J. E. Aqueous chemistry of chromium (III): in Transition Metal Chemistry / J. E. Earley, R. D. Cannon. Vol. 1, R. L. Carlin, ed. – New York : Marcel Dekker, 1965. – P. 34–109.
15. Baes C. F. The Hydrolysis of Cations / C. F. Baes, R. E. Mesmer. – New York : Wiley-Interscience, 1976. – P. 211–215.
16. Исакова О.П. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin : учебно-методическое пособие / Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю. – Астрахань, 2007. – 67 с.

Рецензія/Peer review : 4.10.2016 р.

Надрукована/Printed : 28.10.2016 р.
Рецензент : д.т.н., проф. Андреева О. А.