

УДК 675.024.4

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ КОМПОЗИЦІЇ ЕКОНАТ З КОЛАГЕНОМ ХРОМОВАНОЇ ДЕРМИ

О.П. ТЕСЛЯ, О.Р. МОКРОУСОВА, О.В. КОВТУНЕНКО, В.Й. БЕХАРСЬКИЙ

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії складових наповнювальної композиції Еконат – препарату ЛМК та бентоніту – між собою та з колагеном хромованої дерми. Показано, що взаємодія може відбуватися з утворенням зв'язків різної природи, а саме: ковалентних, електровалентних, водневих і сил Ван-дер-Ваальса

Перспективним напрямом раціонального використання колагенвмісних відходів шкіряного виробництва є розроблення різних композицій та складів на їх основі для наповнення шкіри. Це забезпечить заміну дефіцитних імпорتنих матеріалів (танідів, синтанів, дисперсій синтетичних полімерів), що використовуються для цієї мети, отримання м'якої, пластичної, добре наповненої шкіри з відповідними їй високими показниками гігієнічних властивостей, що буде сприяти зниженню її собівартості та розширенню асортименту матеріалів для наповнення.

Важливим при експлуатації шкіри є збереження її властивостей. Зміна властивостей шкіри у процесі експлуатації виробів з неї може призвести до погіршення їх якості. Це може відбуватися, наприклад, при перерозподілі введених в дерму інгредієнтів або видаленні їх зі шкіри. Це стосується і речовин, що використовуються під час процесу наповнення шкіри. Перерозподіл або вимивання таких речовин може значно погіршити властивості шкіри серед яких, перш за все, рівномірність наповнення структури, гігієнічні властивості, формостійкість тощо. У зв'язку з цим, важливим є дослідження можливої взаємодії між компонентами наповнювальної композиції Еконат і структурними елементами дерми.

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом в даній роботі є дослідження взаємодії компонентів наповнювальної композиції Еконат – препарату ЛМК і модифікованого бентоніту – між собою і зі структурними елементами хромованого напівфабрикату.

Предметом дослідження були зразки препарату ЛМК вихідного (варіант 1), ЛМК обробленого дубильними солями хрому (варіант 2), ЛМК обробленого модифікованим бентонітом (варіант 3) та ЛМК обробленого послідовно дубильними сполуками хрому та модифікованим бентонітом (варіант 4).

Дослідження проводили з використанням методу ІЧ – спектроскопії, оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в інфрачервоній області спектру і зв'язаного зі збудженням валентних та деформаційних коливань в молекулах. Це дає змогу ідентифікувати наявність у досліджуваній речовині окремих функціональних груп атомів та їх відносний вміст.

Дослідження проводили на сучасному універсальному Фур'є – ІЧ-спектрометрі TENSOR–37 (BRUKER, Німеччина). Прилад забезпечує реєстрацію даних в ближній та середній ІЧ – області та має автоматичний юстирувальний інтерферометр ROCKSOLID™, який забезпечує високе пропускання енергії при невисоких поляризаційних ефектах. TENSOR–37 повністю керується комп'ютером з допомогою програмного пакету OPYS™. Спектрометр дає інтерферограму, а не спектр. Використовуючи Фур'є – перетворення, інтерферограма перетворюється в спектр одиночного каналу.

На основі спектру цього каналу і фонового спектру обчислюється результат спектру поглинання. Одноканальний спектр порівняння або фоновий спектр – це спектр відкритого світлового потоку без будь – якого зразка на його шляху. Фоновий спектр знімають перед вимірюванням спектру зразка. Вся робота виконується автоматично. При незадовільній підготовці зразків базова лінія спектру нахилена, зігнута або знаходиться значно нижче 100 %-го пропускання. Такі недоліки усуваються за допомогою програмного пакета OPYS™. ІЧ-спектри досліджуваних матеріалів описували на основі довідкових та літературних даних [1–4].

Характер взаємодії досліджуваних систем оцінювали за зникненням, зміщенням та зміною інтенсивності відповідних характеристичних смуг пропускання. Віднесення смуг пропускання в ІЧ-спектрах вихідних речовин та продуктів їх взаємодії проводили відповідно до смуг пропускання характеристичних зв'язків груп атомів.

Відомо про можливості оцінювання структурних та хімічних особливостей сполук за відношенням оптичної густини певної смуги поглинання до оптичної густини смуги внутрішнього стандарту. Через те, що одержання вихідних продуктів пов'язано з процесами гідролізу пептидних груп, гідратації, іонізації та окислення інших активних груп колагену, у якості смуг внутрішнього стандарту обрані смуги 2958 та 1450 cm^{-1} , які зумовлені валентними та ножничними коливаннями метиленових – CH_2 груп.

При приготуванні досліджуваних зразків в 1-% розчин ЛМК додавали 8,0 % дубильних сполук хрому у перерахунку на оксид хрому та (або) 10 % модифікованого бентоніту у перерахунку на суху речовину від абсолютно сухої маси білкових речовин. Висушування досліджуваних сумішей проводили на тефлоновій підкладці при температурах 20-25 °С протягом 48 год та при 60 °С протягом 24-48 годин.

Зразки для вимірювання спектрів готували у вигляді таблеток, які отримували пресуванням висушених та подрібнених плівок та спектрально чистого броміду калію у співвідношенні 2:100.

Постановка завдання

Метою роботи є дослідження взаємодії компонентів наповнювальної композиції Еконат – ЛМК та бентоніту – в структурі дерми методом ІЧ – спектроскопії.

Результати та їх обговорення

Елементом кожної хімічної групи відповідають певні частоти коливання, а також і відповідні смуги поглинання в ІЧ-спектрі. Знаючи смуги поглинання і спектр речовини, можна ідентифікувати групи, які входять до складу речовини, а також і саму речовину. Інтенсивність смуги характеризує концентрацію цих хімічних груп, які поглинають світло з визначеною довжиною хвилі, а також молекулярну структуру речовини. Найінтенсивнішими в спектрі є піки, що відповідають певним коливанням.

Найбільш характерні смуги поглинання в спектрі вихідного ЛМК розташовані в інтервалі частот 3800 – 3500 cm^{-1} та 1640 – 900 cm^{-1} (див. рис., табл.).

Смуги поглинання 3200 – 3500 cm^{-1} характеризують валентні коливання асоційованих NH_2 , NH та OH груп. Смуга 3393 cm^{-1} характерна для зв'язаних груп NH , що приймають участь у створенні внутрішньо молекулярних водневих зв'язків. Смуга 3072 cm^{-1} відповідає слабкішим зв'язкам, ніж смуга 3393 cm^{-1} . Цю смугу розглядають як смугу відповідну обертону Амід II. Смуги 2958 cm^{-1} , 2933 cm^{-1} та 2926 cm^{-1} відносяться до асиметричних та симетричних валентних коливань CH_2 – груп.

В ділянці спектру 1635 – 1593 cm^{-1} спостерігаються деформаційні коливання зв'язків NH (Амід I) та (Амід II), а в ділянці 1350 cm^{-1} – деформаційні коливання зв'язку O-H та валентні коливання C-N груп в амідах (Амід III). У широкому інтервалі спектру 670 – 550 cm^{-1} проявляються характерні деформаційні коливання зв'язаних NH груп (Амід V).

Інтервал 1138 – 923 cm^{-1} вміщує набір смуг: смуга 1138 cm^{-1} і плече 1023 cm^{-1} характерні для валентних коливань груп C-N, C-O і C=C; смуга 1037 cm^{-1} вказує на маятникові коливання груп NH_3^+ , а смуга 923 cm^{-1} – характерна для зв'язаних груп NH.

Таблиця 1. Характеристичні смуги препарату ЛМК

Смуга, cm^{-1}	Група
3200 - 3500	NH_2 , NH, OH зв. вал.
3393	NH зв.
2958, 2933, 2926	CH_2 , вал.
1635 - 1593	Амід I, Амід II, NH деф.
1450	CH_2 , нож.
1350	OH деф., Амід III, CN вал
1138	C – N, C – O і C=C вал.
1037	NH_3 маятникові колив.
923	NH зв.
670 - 550	Амід V, NH деф

Примітка: вал. – валентні, деф. – деформаційні, зв. – зв'язані, нож. – ножничні

У табл. 2 наведена оптична густина характеристичних смуг поглинання спектрів зазначених вище варіантів обробки.

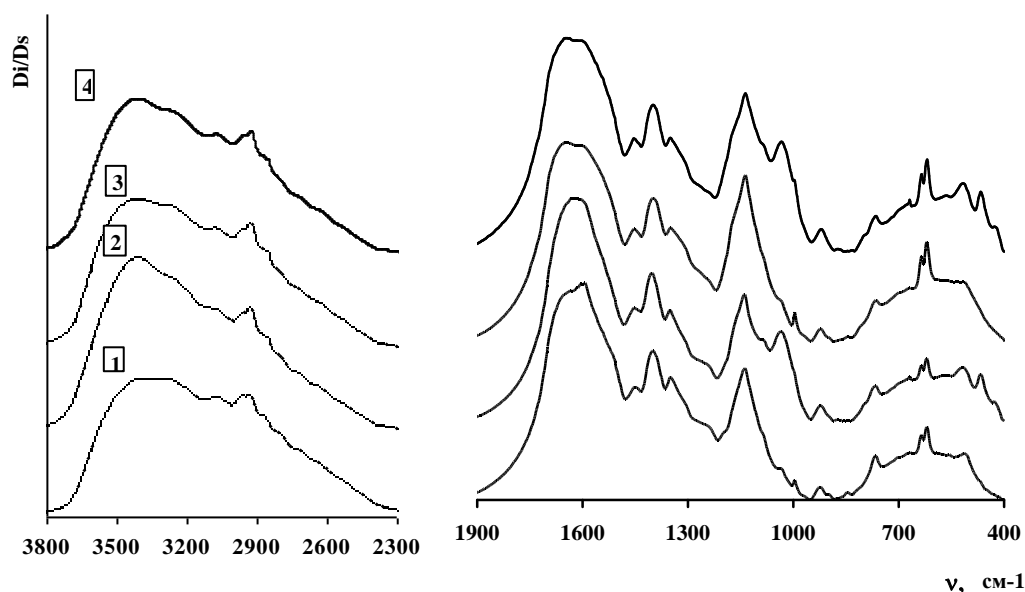
Таблиця 2. Зміна оптичних густин у спектрах модифікованого ЛМК

Група	Смуга, cm^{-1}	ЛМК	ЛМК + Cr	ЛМК + бентоніт	ЛМК+ Cr + бентоніт
1	2	3	4	5	6
NH зв.	3419 - 3393	1,14	1,25	1,46	1,3
OH	3281	1,14	плече	плече	плече
NH_2 зв. вал	3089 - 3077	0,99	1,0	1,03	1,0
CH_2 , вал.	2933-2327	1,0	1,05	1,03	1,03
C=O вал., Амід I	1647 - 1636	1,85	1,77	1,97	1,89
C=O вал., OH деф.	1622	-	-	1,97	-
C=O вал., Амід I	1616	1,88	-	1,97	1,87
NH деф., Амід II	1608 - 1593	1,92	1,74	1,91	1,87
C=O вал., COO^-	1403 - 1399	1,32	1,27	1,31	1,29
OH деф., Амід III	1352 -1350	1,08	1,01	0,98	1,0
SO_4^{2-} , CN, C-O, C=C вал.	1136 - 1139	1,16	1,47	1,12	1,4
NH_3 маятн. колив., Si - O	1035-1037	0,28	-	0,79	0,97
SO_4^{2-} , CN, C – O	995 - 997	-	0,26	-	0,63
C – O і C=C вал.	926	0,99	0,32	0,69	0,32
NH зв.	920 - 923	0,11	0,11	0,13	0,2
NH_2	900 - 874	0,05	0,04	0,01	0,02
C=O деф., COO^-	766 - 765	0,39	0,37	0,31	0,31

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6
Амід V, NH деф	669 - 667	0,41	0,48	0,39	0,45
ОН деф., Амід V, SO ₄ ²⁻	636 - 635	0,57	0,76	0,49	0,68
Амід V, NH деф	619 - 620	0,64	0,88	0,56	0,81
NH зв., Cr ⁺³	572 - 557	0,4	0,55	0,41	0,49
NH зв., Cr ⁺³	517 - 515	0,4	0,53	0,48	0,6
O-Si-O деф.	467 - 465	-	-	0,42	0,53
O-Si-O деф., OH	430 - 424	-	-	0,17	0,22

Порівняння спектрів вихідного ЛМК (рис., кр.1), обробленого солями хрому (рис., кр. 2), модифікованим бентонітом (рис., кр. 3), солями хрому і бентонітом (рис., кр. 4) і порівняння оптичної густини характеристичних смуг поглинання (табл. 2) свідчать про значні зміни у спектрах ЛМК.



**1 – ІЧ-спектри пропускання вихідного ЛМК ; 2– обробленого солями хрому;
3 – модифікованим бентонітом; 4 – солями хрому і бентонітом**

Аналіз оптичної густини характеристичних смуг поглинання спектрів в ДІЛЯНЦІ 3200 – 3600 см⁻¹, що характеризують валентні коливання NH₂, NH і OH груп, в ділянці 1500 – 1700 см⁻¹, які характерні для груп C=O валентних (Амід I) і NH деформаційних і зв'язку C-N (Амід II), в ділянці 1400 – 1410 см⁻¹, що характеризується валентними коливаннями C=O (карбоксильних) та COO⁻ груп, в ділянці 1350 – 1352 см⁻¹ характерних для OH деформаційних коливань (Амід III), в ділянці 1139 см⁻¹ характерних для валентних коливань груп C-N, C-O і C=C, а також сульфогрупи хромового комплексу, піки в ділянці спектру 1000 - 800 см⁻¹ характерні для C-N, C-O і C=C валентних і NH зв'язаних коливань та NH₂ груп а також сульфогрупи хромового комплексу, смуга 670 – 515 см⁻¹, що характеризує деформаційні коливання NH групи (Амід V), свідчить про значні зміни кількісного складу оптичних густин та ймовірно взаємодію між наведеними вище речовинами. Враховуючи такі зміни оптичної густини характеристичних смуг поглинання у зазначених вище ділянках спектрів можна вважати можливим утворення зв'язків різної природи між білковою речовиною ЛМК і солями хрому (III) та бентонітом, а саме: водневих, електровалентних та координаційних.

При цьому вважаємо за можливе утворення координаційних зв'язків між карбоксильними групами структури ЛМК і солями хрому (III) (спектр 3), електровалентних – між зарядженою поверхнею бентоніту і зарядженими активними групами білкової речовини ЛМК (спектр 2). Взаємодія колагенвмісних продуктів, в структурі яких знаходиться негативно заряджені карбоксильні і позитивно заряджені аміногрупи, з катіонними хромовими комплексами з утворенням координаційних зв'язків також підтверджується висновками інших досліджувачів [5].

При обробці ЛМК одночасно хромом і бентонітом в системі ЛМК – хром – бентоніт можуть утворюватися, на наш погляд, і координаційні зв'язки за рахунок білкових карбоксильних груп і солей хрому (III), і електровалентні зв'язки за участю заряджених центрів бентоніту і заряджених активних груп білкових речовин ЛМК. Зважаючи на результати ІЧ-спектроскопічних досліджень і висновки авторів [6,7] про те, що бентонітові породи поліфункціональні, тобто у них на ребрах кристалів концентруються позитивні, а на площинах кристалів негативно заряджені, висновок про можливе утворення електровалентних зв'язків за рахунок позитивно заряджених аміногруп і негативно заряджених карбоксильних груп колагену і поверхневих зарядів бентоніту слід вважати дуже вірогідним. Виходячи з результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень, вважаємо вірогідним також, утворення значної кількості водневих зв'язків між поверхневими гідроксильними групами бентоніту і карбонільними та азотвмісними групами ЛМК. Крім цього, можливе також утворення зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса [6], обумовлених дисперсійним ефектом.

Висновки

Спектральні дані свідчать про те, що наповнювальна композиція Еконат, до складу якої входять білковий гідролізат і модифікований бентоніт, може утворювати в структурі хромованого напівфабрикату зв'язки різної природи, а саме: координаційні, електровалентні, водневі та зв'язки за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Така взаємодія сприятиме попередженню перерозподілу її в структурі дерми у наступних технологічних процесах і сприятиме підвищенню експлуатаційних властивостей виробів з шкіри.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – М.: Мир, 1972. – 541 с.
2. Браун Д., Флорйд А., Сейнсбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.
3. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1974. – 444 с.
5. Михайлов А.Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. – М.: Гизлегпром, 1953. – 794 с.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: "Наукова думка", 1975. – 351 с.
7. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармации и медицине. – К.: Наукова думка, 1969. – 226 с.

Надійшла 13.10.2009