

УДК 675.043.84:541.6

Л.А. Майстренко, О.А. Андреева

ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІМЕРНИХ СПОЛУК НОВОГО ПОКОЛІННЯ

Повідомлення 1

Розглянуто результати ІЧ-спектроскопічних досліджень полімерних сполук нового покоління – похідних стиролу, малеїнової та акрилової кислот, а також плівок желатину, обробленого цими полімерами і (або) хромовим дубителем. Встановлено участь полімерних сполук у взаємодії з протеїном та сполуками хрому.

Вступ. На кафедрі технології шкіри та хутра ХНУТД проводиться пошук сучасних хімічних матеріалів для виробництва конкурентоспроможних шкіряних виробів. До таких матеріалів можна віднести водорозчинні полімерні сполуки нового покоління, основними складовими яких є стирол та малеїнова кислота (продукт Кго), акрилова кислота та її похідні (продукти СР і ТР). У попередніх дослідженнях розглянута можливість застосування цих полімерів на стадії хромового дублення шкір [1].

Велике значення для обґрунтування ефективності технологічного процесу, розуміння механізму взаємодії у системі «колаген-хімічні матеріали» має уявлення про складові такої системи. На сьогоднішній день отримано достатньо повну інформацію про колаген як основний компонент дерми та дубильні сполуки хрому як найбільш поширений дубитель, запропоновано механізм їх взаємодії [2,3]. Вищезгадані полімерні сполуки з'явилися на ринку недавно, тому відомостей про їх будову та властивості ще недостатньо.

Постановка та розв'язання задачі. Для ідентифікації органічних сполук на практиці застосовують спектральні методи аналізу, які ґрунтуються на здатності органічних сполук поглинати (вбирати) у певному діапазоні спектра електромагнітні коливання (адсорбційна спектроскопія – спектри поглинання) або випромінювати їх після збудження. При зміні коливальних рухів окремих атомів та груп атомів у молекулі для її збудження в інфрачервоній ділянці спектра ($4000-400\text{ см}^{-1}$) необхідна менша енергія. Це характерно для коливальної спектроскопії, яка включає ІЧ-спектроскопію поглинання та емісійну спектроскопію комбінаційного розсіювання (КР-спектроскопію) [4-7].

Для процесів поглинання електромагнітних хвиль характерна спектральна смуга, що відповідає залежності інтенсивності поглинання ε ($\lg \varepsilon$) від довжини хвилі λ або енергії E . Для цієї смуги важливі положення максимуму поглинання λ_{\max} та інтенсивність поглинання ε_{\max} , яка ще називається коефіцієнтом екстинції. У цілому сукупність таких смуг утворює спектр поглинання. ІЧ-спектри отримують на спектрофотометрах в основному за допомогою вимірювання оптичної густини D органічної речовини. Оптична густина визначається згідно з законом Бугера-Ламберта-Бера [5]:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l,$$

де I_0 – інтенсивність світлового потоку, що діє на сполуку; I – інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь сполуку; ε – молярний коефіцієнт поглинання; C – концентрація сполуки у розчині, моль/л; l – товщина шару розчину, см.

У роботі аналізували полімерні сполуки нового покоління ПС та плівки желатину Ж, одержані з 1,0 %-вих розчинів протеїну після обробки 2,0 % полімерів і (або) 2,0 % хромового дубителя ХД (у перерахунку відповідно на масу желатину, сухий залишок полімеру та оксид хрому). Дослідження проводили на просвіт на спектрофотометрі TENSOR 37 (фірма Bcruseg, Німеччина). Належність смуг поглинання в ІЧ-спектрах досліджуваних матеріалів (желатина, полімерів) до тих чи інших типів сполук (груп атомів) визначали на підставі численних робіт в області інфрачервоної спектроскопії [4-10]. Одержані спектрограми поглинання в діапазоні $400-4000\text{ см}^{-1}$ обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [2-6]. За внутрішній стандарт обрали смуги при частотах 2930 та 1337 см^{-1} (відповідають валентним та деформаційним коливанням CH_3 і CH_2 -груп) через те, що при цих частотах оптична густина досліджуваних речовин змінюється несуттєво.

Основні результати та висновки. Оскільки повна інтерпретація ІЧ-спектрів досліджуваних систем не передбачалась, нами розглядалися лише окремі спектральні інтервали, у яких могли з'явитись передбачувані хімічні взаємодії складових. Основні частоти коливань в ІЧ-спектрі досліджуваних полімерних сполук наведені у табл. 1. З табл. 1 видно, що невід'ємними складовими згаданих полімерних сполук, крім обов'язкових алканів (CH_3 - та CH_2 -груп), є алкени, тобто компоненти з ненасиченими зв'язками, яким відповідають коливання, головним чином, при частотах $1600-1640$,

1454-1455 см^{-1} , а також карбонові кислоти (валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ та деформаційні OH) близько 1400-1407 та 1210-1350 см^{-1} . Крім того, в ІЧ-спектрі продукту Кго, як похідної стиролу, спостерігаються смуги в області хвильових чисел, притаманних аренам (наприклад, частоти 2883-2939 см^{-1} відповідають коливанням CH_3 -груп при бензоліному кільці).

Із загального аналізу одержаних спектрограм випливає наступне: а) наявність широкої сильної смуги поглинання в області 3200-3600 см^{-1} , яку можна пояснити утворенням міжмолекулярного водневого зв'язку полярних груп (аміної $-\text{NH}_2$ та гідроксильної $-\text{OH}$); б) зміна інтенсивності смуг поглинання при частотах 3083, 3320, 1554 та 1240 см^{-1} , що відповідають коливанням, притаманним Аміду А, Аміду В, Аміду ІІ та Аміду ІІІ, а також в області частот 1033-1454 см^{-1} , що відповідають коливанням амінів, спиртів і карбонових кислот. Це вказує на взаємодію застосовуваних реагентів з колагеном.

Таблиця 1

Відносна оптична густина найбільш важливих смуг поглинання в ІЧ-спектрах полімерних сполук

Частота, см^{-1}	Інтенсивність	Тип сполуки, група	Відносна оптична густина D_i/D_c (ІІС)		
			Кго	ТР	СР
3476	срд	Між- та внутрішньомолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	–	11,75
3432	с	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	28,92	–
3413	срд	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	–	22,41
3369	с	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	25,21	–	–
3334	с	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	8,90	–
3271	сл	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	2,34	–
3237	сл	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	–	2,91
3205	сл	Міжмолекулярні водневі зв'язки (в OH)	–	1,30	–
2963	сл	Алкани (в CH_3)	–	–	0,23
2939	срд	Алкани, CH_3 при бензол. кільці (в CH_3)	2,58	–	–
2883	сл	Алкани, CH_3 при бензол. кільці (в CH_3)	2,02	–	–
2857	сл	Алкани (в CH_2)	–	–	0,15
1639	срд	Алкени (в $\text{C}=\text{C}$)	–	8,79	–
1618	срд	Алкени (в $\text{C}=\text{C}$)	–	–	2,04
1615	срд	Алкени (в $\text{C}=\text{C}$)	–	14,70	–
1592	сл	Алкени (в $\text{C}=\text{C}$)	6,87	–	–
1455	сл	Алкени заміщені (д CH)	1,87	–	–
1454	сл	Алкени заміщені (д CH)	–	13,95	–
1408	срд	Карбонові кислоти (д OH , в CO)	2,20	–	–
1405	сл	Карбонові кислоти (д OH , в CO)	–	0,64	–
1401	срд	Карбонові кислоти (д OH , в CO)	–	–	0,74
1352	сл	Карбонові кислоти (д OH , в CO)	2,12	–	–
1239	сл	Карбонові кислоти (д OH , в CO)	–	–	0,27
1210	сл	Карбонові кислоти (д OH , в CO)	0,58	–	–
1137	сл	Спирти (в CO)	–	–	0,54
1111	сл	Спирти (в CO)	1,67	–	–
1086	сл	Спирти (в CO)	1,96	–	–
1046	сл	Спирти (в CO)	4,10	–	–
995	сл	<i>транс</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	0,95	–	–
924	сл	<i>транс</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	0,40	–	–
862	сл	<i>транс</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	0,64	–	–
786	сл	<i>цис</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	–	0,31	–
777	сл	<i>цис</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	–	0,31	–
765	сл	<i>цис</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	0,79	–	–
703	сл	<i>цис</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	1,58	–	–
700	сл	<i>цис</i> -Алкени (д $=\text{CH}$)	1,30	–	–

Примітка: с - сильна, сл - слабка, срд - середня

Більш докладний аналіз спектрограм желатину до та після обробки полімерними і дубильними матеріалами виявляє певні зміни характеру, а також оптичної густини деяких смуг поглинання. Зміну показника відносної оптичної густини Z визначали відношенням відносної оптичної густини хромованого желатину D_i/D_c (Ж+ХД) до відносної оптичної густини того самого желатину вже після обробки полімерними сполуками D_i/D_c (Ж+ХД+ПС)*, або відношенням відносної оптичної густини желатину D_i/D_c (Ж) до відносної оптичної густини того самого желатину після обробки полімером та дубителем D_i/D_c (Ж+ПС+ХД)** (табл. 2). Зменшення інтенсивності смуг поглинання желатину після будь-якої обробки зумовлює зростання величини показника Z ($Z > 1,0$), збільшення інтенсивності смуг поглинання, навпаки, викликає його зменшення ($Z < 1,0$).

Таблиця 2

Зміна відносної оптичної густини желатину після обробки полімерними сполуками та дубителем

Частота, см ⁻¹	Тип сполуки, група	Зміна відносної оптичної густини Z						
		Ж+Кго*	Ж+ГР*	Ж+СР*	Ж+ХД*	Ж+Кго+ХД**	Ж+ГР+ХД**	Ж+СР+ХД**
3320	Амід А (100 % вNH); міжмолек. водневий зв'язок (полімери); аміни первинні (вNH ₂); N-однорозміщені амідні (вNH зв'яз)	0,97	1,01	0,96	1,03	0,97	0,85	1,05
3083	Амід В (100 % вNH); димери кислот (вОН зв'яз); алкени (в=СН); ацени (вСН)	0,96	1,00	0,93	1,05	1,08	0,83	0,91
2880	Алкани (вСН при бензолному кільці); алкани (вСН)	0,83	1,01	1,03	0,86	0,95	0,60	0,48
1650	Амід І (80 % вСО; 10 % вСН; 10 % дNH); карбонільні сполуки, кислоти та їх похідні (вС=О); алкени (вС=С)	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,01
1554	Амід ІІ (40 % вСН; 60 % дNH); карбонові кислоти (СОО-)	1,05	1,05	0,95	1,26	1,36	1,24	1,42
1454	Спирти (дОН); заміщені алкени (дСН); алкани (вСН ₃)	1,04	1,04	0,96	1,04	0,80	0,96	0,96
1405	Спирти, феноли, кислоти (дОН); карбонові кислоти (вСО; дОН); заміщені алкени (дСН); амідні перв. (вСН)	1,35	1,42	1,33	1,57	1,32	1,31	1,42
1280	Аміни втор., трет. (вСН); естери (вСОС)	1,01	1,01	1,50	1,17	1,38	1,36	1,26
1240	Амід ІІІ (10 % вСО; 30 % вСН; 30 % дNH; 10 % О=СН); аміни втор., трет. (вСН); естери (вСОС); феноли (вСО)	1,01	1,06	1,00	1,24	1,33	0,87	1,32
1205	Кеталі (спирт + кетон); ацеталі (спирт + ненасич. етер); етери та естери діолів (вСО); аміни втор., трет. (вСН)	0,93	1,01	1,00	1,21	0,93	1,10	1,00
1162	Спирти втор., трет. (вСО)	0,76	0,75	0,85	0,49	0,47	0,47	0,47
1083	Спирти перв. (вСО)	0,93	0,92	1,00	0,59	0,59	0,63	0,59
1033	Спирти перв. (вСО)	0,64	0,54	0,63	0,67	0,39	0,63	0,31
648	<i>цис</i> -Дієни (д=СН); ацени (дСН)	1,01	1,00	1,08	1,04	1,15	1,00	1,09
Групи, виявлені після обробки полімерами:								
3310	Спирти, кислоти (дОН)	–	–	–	–	1,11	1,03	–
3110	Алкени (вСН); ацени (вСН)	–	–	–	–	0,92	0,85	–
3020	Ацени (вСН); алкени (вСН)	–	–	0,73	–	–	–	–
1750	Карбонільні сполуки (вС=О)	–	–	0,01	–	–	–	–
974	<i>транс</i> -Алкени (дСН); ацени (дСН)	–	–	–	0,33	–	–	–
719	Ацени (дСН); <i>цис</i> -Алкени (дСН)	–	–	0,68	–	–	–	–
625	<i>цис</i> -Алкени (дСН); ацени (дСН)	–	–	0,99	–	1,01	0,99	1,01
601	Алкілхлориди (вССl)	–	–	–	0,79	–	–	–

Збільшення показника Z (тобто зменшення інтенсивності смуг поглинання желатину) після полімерної обробки спостерігається при частоті 1405 см^{-1} (для всіх полімерів), при частотах $1554, 1280$ та 1240 см^{-1} (для деяких з них), що можна пояснити взаємодією полімерних сполук з азотовмісними (Аміду II при частоті 1554 см^{-1} , вторинних і третинних амінів при частоті $1240\text{-}1280\text{ см}^{-1}$) та гідроксильними (1405 см^{-1}) групами протеїну.

Обробка желатину лише хромовим дубителем призводить до зменшення інтенсивності смуг поглинання при частотах $3320, 3083, 1554, 1454, 1280, 1240$ та 1205 см^{-1} , які відповідають коливанням азотовмісних груп пептидних зв'язків (Аміди А, В, II), вторинних і третинних амінів, а також карбоксильних груп карбонових кислот та гідроксильних груп спиртів. Це цілком відповідає сучасним уявленням про механізм процесу хромового дублення [2-3]. Попередня обробка полімерами посилює взаємодію сполук хрому з колагеном при частотах 1280 (всі полімерні сполуки), $1554, 1240, 648$ (продукти Кго і СР) та 3083 см^{-1} (продукт Кго). При цьому показник $Z > 1$. Протилежний ефект ($Z < 1$) має місце в області частот $1454, 1405$ і 1205 см^{-1} для всіх полімерів, а для окремих продуктів – при частотах 3320 і 1205 см^{-1} (Кго, ТР), 3083 см^{-1} (ТР, СР), 1240 см^{-1} (ТР). Суттєве зменшення показника Z після обробки всіма полімерними сполуками має місце при частотах $1162, 1083$ та 1033 см^{-1} , які відповідають валентним коливанням СО-груп спиртів. У разі застосування одного з акрилатів – продукту СР – інтенсивність смуг поглинання збільшується при $3020, 1750, 719$ та 625 см^{-1} , що, вірогідно, є проявом коливання його структурних угруповань з ненасиченими зв'язками.

Висновки. Таким чином, результати спектрального аналізу плівок желатину, обробленого новими полімерами, дозволяють зробити припущення про те, що завдяки наявності різноманітних груп (карбоксильних, гідроксильних, бензольного кільця і т.і.) та зв'язків (водневих, подвійних тощо), досліджувані полімерні сполуки здатні не лише сорбуватися дермою, заповнюючи простір між її структурними елементами, а й взаємодіяти з активними (амінними, імінними, пептидними, гідроксильними) групами колагену.

Попереднє блокування активних груп протеїну позначається на характері подальшої його обробки сполуками хрому, що підтверджується посиленням або послабленням інтенсивності смуг поглинання в багатьох областях ІЧ-спектру желатину. Оскільки желатин є моделлю колагену, то, враховуючи спорідненість полімерних і дубильних сполук хрому до колагену й один до одного, можна прогнозувати ймовірну конкуренцію між полімерами і хромовим дубителем за право взаємодіяти з протеїном. Виходячи з викладеного, при застосуванні полімерних сполук на стадії хромового дублення у структурі дерми можливе утворення різноманітних зв'язків за участю полімерів: колаген - полімер, колаген - полімер - колаген, колаген - полімер - дубитель, колаген - полімер - дубитель - колаген, колаген - полімер - дубитель - полімер - колаген, колаген - дубитель - полімер - дубитель - колаген. Вищезгадане регулюватиме перебіг технологічного процесу, впливаючи на формування структури і споживчі властивості шкіряного напівфабрикату та готової шкіри.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Лук'янець Л.А. Виробництво високоякісної шкіри шляхом застосування сучасних полімерних сполук / Л. А. Лук'янець, О. А. Андреева // Вісник КНУТД. – 2010. – № 4. – С. 246-250.
2. Андреева О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук : Автореф. дис. д-ра техн. наук: 05.19.05 / Київ. нац. ун-т технол. та дизайну. – К., 2005. – 45 с.
3. Горбачов А.А. 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. Миронов В.А. Спектроскопия в органической химии / В.А. Миронов, С. А. Янковский. – М. : Химия, 1985. – 232 с.
5. Тарутина Л.И. Спектральный анализ полимеров / Л. И. Тарутина. – Л. : Химия, 1986. – 248 с.
6. Лирова Б.И. Анализ полимерных композиционных материалов / Б.И. Лирова, Е.В. Русинова. – Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2008. – 187 с.
7. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С. А. Воронов. – Львів : Центр Європи, 2000. – 864 с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры молекул / Л. Беллами [пер. с англ.]. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1957. – 444 с.
9. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке [пер. с нем.]. – М. : Химия, 1976. – 472 с.
10. Бранд Дж. Элингтон. Применение спектроскопии в органической химии / Бранд Дж. Элингтон [пер. с англ.]. – М. : Мир, 1967. – 279 с.

МАЙСТРЕНКО (Лук'янець) Леся Анатоліївна – магістр, аспірант кафедри технології шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну (КНУТД).

Науковий інтерес:

– удосконалення технологій шкіряно-хутрового виробництва.

АНДРЕЄВА Ольга Адіславівна – д.т.н., професор, професор кафедри технології шкіри та хутра Київського національного університету технологій та дизайну (КНУТД).

Науковий інтерес:

– розробка ресурсощадних технологій шкіряно-хутрового виробництва з метою створення конкурентоспроможної продукції.