

УДК 675.024.46; 675.024.72

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ СПОЛУК КРЕМНІЮ І АЛЮМІНІЮ З КОЛАГЕНОМ ДЕРМИ

В.П. Плаван, А.Г. Данилкович, О.В. Ковтуненко

Київський національний університет технологій та дизайну

*В статті наведені результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми. Показано, що застосування сполук алюмінію для обробки шкіри після сполук кремнію забезпечить ефективну взаємодію з колагеном дерми в результаті утворення додаткових хімічних зв'язків Si–O–Al, що сприятиме отриманню шкір з комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей і дозволить запобігти появі небажаних дефектів*

**Ключові слова:** колаген, кремній, алюміній, ІЧ-спектроскопія, хімічні зв'язки, дублення.

Ефективність технологій переробки шкіряної сировини, у першу чергу, обумовлена рівнем проведення відмочувально-зольних і дубильних процесів, на яких в основному формується мікро- і макроструктура колагену дерми [1]. Спочатку 20-го століття як дубителі використовуються солі хрому (III). У зв'язку з необхідністю охорони навколишнього середовища все більше уваги приділяється частковому або повному виключенню солей хрому з процесів дублення. За останні 20 років були розроблені різні системи дублення, покликані зменшити використання дубильних сполук хрому. Альтернативою хромовому дубленню може бути мінеральне дублення з використанням солей алюмінію чи кремнію [2]. Хоча доцільність і ефективність використання сполук кремнію в шкіряному виробництві очевидна, проте при виробництві шкір для верху взуття вони застосовуються ще недостатньо, головним чином через негативний вплив на фізико-механічні властивості. В процесі зберігання шкіри кремнієвого дублення стають крихкими і ламкими [3]. Це пояснюється подальшою полімеризацією і дегідратацією кремнієвої кислоти на волокнах колагену і появою в дермі внаслідок цього силікатного каркасу. Цей недолік можна усунути комбінуванням кремнієвої кислоти з іншими мінеральними сполуками, в тому числі зі сполуками алюмінію.

### **Постановка завдання**

Мета дослідження – визначення особливостей взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми у разі їх спільного застосування для інтенсифікації процесу дублення.

### **Об'єкт та методи досліджень**

Об'єктом дослідження обрані фізико-хімічні особливості взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном.

Відповідно до сучасного уявлення про механізм кремнієвого дублення, взаємодія сполук кремнію з функціональними групами білка відбувається через водневі зв'язки між азотом аміно- чи пептидної групи білка і воднем гідроксильних груп полімерів кремневої кислоти [4]. Кремнієва кислота взаємодіє з білком і одночасно полімеризується. Полімеризація сполук кремнію зменшує рухливість структурних елементів дерми і стає причиною появи ламкості і жорсткості шкіри.

Продукт полімеризації кремневої кислоти складається із колоїдних часток різних розмірів, який залежить від рН розчину. При рН = 2 утворюються високо стабільні частки розміром 2 нм [5]. При рН < 2 утворюються менш стабільні частки розміром < 2 нм. Каталізатором полімеризації є іони  $H^+$ . При рН > 2 утворюються не стабільні частки більшого розміру (4 нм). Каталізатором полімеризації є іони  $OH^-$ . В межах рН процесу дублення розмір колоїдних часток коливається від 2 до 15 нм [6]. Зменшенню розміру часток кремневої кислоти сприяє наявність нейтральних солей у дубильному розчині.

Умовний діаметр капілярів, які утворюються після видалення волосу, сальних і потових залоз в сосочковому шарі коливається від 50 до 200 нм. Відстань між п'ятьма макромолекулами, які утворюють мікрофібрилу, складає 0,6 нм. Відстань між боковими ланцюгами макромолекул складає 1,5 нм [7]. Тобто, основними шляхами для дифузії сполук кремнію в структуру колагену дерми є пори від волосу, сальних і потових залоз, проміжки між пучками колагенових волокон. Для того щоб забезпечити ефективне рівномірне кремнієве дублення без погіршення властивостей шкіри необхідно уповільнити процес полімеризації кремневої кислоти до тих пір поки повністю не відбудеться дифузія сполук кремнію в дерму. Цього можна досягти або за рахунок іншої дубильної речовини, яка взаємодітиме з тими ж самим функціональними групами колагену і здатна конкурувати із сполуками кремнію, або за рахунок органічної речовини, яка тимчасово взаємодітиме зі сполуками кремнію і уповільнить зв'язування з білком.

Сполуки кремнію здатні взаємодіяти зі сполуками хрому з утворенням хелатоподібних координаційних зв'язків [8]. Обробка голини сполуками кремнію перед хромовим дубленням сприяє кращому прониканню і фіксації сполук хрому. Аналогічна поведінка сполук кремнію по відношенню до сполук алюмінію підтверджується результатами визначення вмісту сполук алюмінію і кремнію в шкірі [4]. Послідовна обробка голини сполуками кремнію і алюмінію в одному розчині призводить до того, що вміст в шкірі сполук алюмінію і кремнію збільшується майже

вдвічі за умов однакової витрати. Можливість взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном з утворенням зв'язків Si–O–Al витікає з аналізу фізико-хімічних властивостей силікатів. На рис. 1

наведена схема можливої взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми. Відомо [9], що основною структурною одиницею силікатів є ізольовані або зв'язані між собою кремнієво-кисневі тетраедричні групи  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ . Характерною властивістю цих тетраедричних груп є здатність з'єднуватись між собою через спільні атоми кисню з утворенням зв'язків Si–

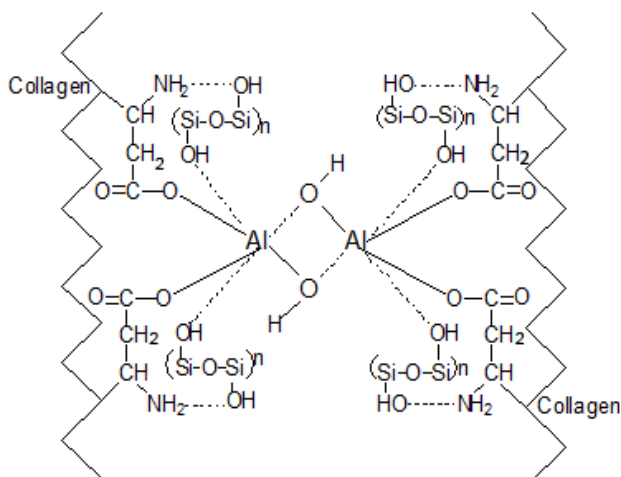


Рис. 1. Схема взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном

O–Si, завдяки чому утворюються різні за складом і структурою кремнієвокисневі радикали. Вірогідно, катіони алюмінію можуть частково заміщувати кремній в кремнієвокисневому радикалі через зв'язки Si–O–Al внаслідок утворення з киснем тетраедричних координаційних багатогранників, розміри яких аналогічні розмірам кремнієвокисневого тетраедра.

Для підтвердження запропонованого механізму взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном дерми використали метод ІЧ-спектроскопії за допомогою універсального Фур'є ІЧ-спектрометра TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина). У якості моделі колагену, як предмету досліджень, використані желатинові плівки, отримані з 0,5 % розчину харчової желатини, оброблені сполуками кремнію і алюмінію з їх витратою 10 % від маси білка в желатині, в розрахунку на оксиди металів. ІЧ-спектри поглинання вивчали в області частот  $400 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 2).

#### **Результати та їх обговорення**

Для спектрів сполук кремнію характерними є піки в області  $1350\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ , пов'язані з наявністю груп  $\text{SiO}_2$  та  $\text{SiO}$  [10]. Спостерігається накладання зі смугою поглинання в області  $1130\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ , яка відповідає зв'язку Si–O–Si. Чітка смуга поглинання в області  $950\text{-}810 \text{ cm}^{-1}$  пов'язується із вільними гідроксильними групами зв'язку Si–OH [11]. Внаслідок взаємодії сполук кремнію з колагеном відбувається збільшення напівширини смуги поглинання в області  $3200 \dots 3400 \text{ cm}^{-1}$ , яке пов'язується з коливаннями груп Si–OH, з'єднаних водневими зв'язками; зменшення інтенсивності

смуги поглинання  $1090-1020\text{ см}^{-1}$ , яка належить валентним коливанням групи Si–O, пов'язано із участю груп Si–O–Si у взаємодії з колагеном [12]. Зміна форми смуги в області  $780-880\text{ см}^{-1}$  пов'язується з участю груп Si–OH у взаємодії з колагеном. Для спектрів желатини, обробленої сполуками кремнію, спостерігається зміна інтенсивності смуг поглинання в області  $1650-1550\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає деформаційним коливанням NH-зв'язків аміногруп, що може свідчити про участь аміногруп колагену дерми у фіксації сполук кремнію. При цьому смуга поглинання з частотою  $1406\text{ см}^{-1}$ , яка характерна для симетричних валентних коливань карбоксильних груп білків [13], залишається майже без змін, що підтверджує відсутність взаємодії сполук кремнію з цими функціональними групами. Для спектрів желатини, обробленої сполуками алюмінію, спостерігається зменшення напівширини смуги  $950-1250\text{ см}^{-1}$ , яка лежить в області деформаційних коливань зв'язку Al–OH [14], зникнення смуги поглинання з частотою  $1404\text{ см}^{-1}$ , яка характерна для симетричних валентних коливань карбоксильних груп білків, поява піка на частоті  $794\text{ см}^{-1}$ , який пов'язується з коливаннями зв'язку Al–OH. Це може бути підтвердженням того, що зв'язування сполук алюмінію з колагеном відбувається внаслідок донорно-акцепторної взаємодії в результаті координації карбоксильних груп колагену у внутрішній сфері комплексу алюмінію за одночасної присутності OH груп.

Для спектрів желатини обробленої сполуками кремнію і алюмінію разом, у порівнянні зі спектрами желатини, обробленої сполуками кремнію і алюмінію окремо, спостерігається значне зменшення смуги поглинання з піком  $794\text{ см}^{-1}$ , поява плеча на частоті  $975-980\text{ см}^{-1}$ , зникнення плеча на частоті  $1190-1250\text{ см}^{-1}$ , значне зменшення плеча на частоті

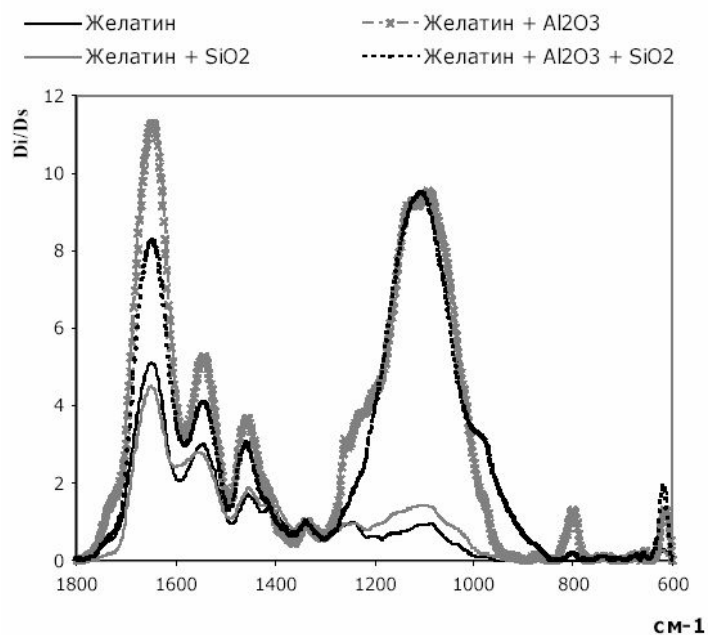


Рис. 2. Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії колагену зі сполуками алюмінію і кремнію

Для спектрів желатини обробленої сполуками кремнію і алюмінію разом, у порівнянні зі спектрами желатини, обробленої сполуками кремнію і алюмінію окремо, спостерігається значне зменшення смуги поглинання з піком  $794\text{ см}^{-1}$ , поява плеча на частоті  $975-980\text{ см}^{-1}$ , зникнення плеча на частоті  $1190-1250\text{ см}^{-1}$ , значне зменшення плеча на частоті

1720  $\text{cm}^{-1}$ . Всі ці зміни очевидно пов'язані з утворенням під час взаємодії сполук кремнію і алюмінію з колагеном зв'язків Si–O–Al.

### **Висновки**

За допомогою ІЧ-спектроскопічного методу досліджень визначено, що ефективна взаємодія сполук алюмінію і кремнію з колагеном дерми під час дублення забезпечується в результаті утворення додаткових хімічних зв'язків Si–O–Al, що сприятиме отриманню шкір з комплексом необхідних фізико-хімічних властивостей і дозволить запобігти появі небажаних дефектів.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Lischuk V. I. Transformation of the collagen structure during beam-house processes and combined tanning / V. I. Lischuk, V. P. Plavan, A. G. Danilkovich // Proc. Estonian Acad. Sciences. Engineering. – 2006. – Vol. 12. – №3-1. – p. 188-198.
2. Плаван В. П. Пути повышения экологичности процесса дубления кож/ В. П. Плаван, А. Г. Данилкович, М. С. Павлова // Экотехнологии и ресурсозбережение. – 2007. – №3. – С. 52-56.
3. Журавский В. А. Малоотходная технология кожевенного производства / В. А. Журавский. – М.: Легпромбытиздат, 1993. – 125 с.
4. Плаван В.П. Застосування сполук кремнію для процесу дублення шкір / В. П. Плаван // Науковий вісник Мукачівського технологічного інституту. – 2007. – №3. – С. 110-116.
5. Айлер Р. Химия кремнезема. Растворимость, полимеризация, коллодные и поверхностные свойства, биохимия. Часть 2 / Р. Айлер; [пер. с английского Л. Т. Журавлев; под ред. В. П. Прянишникова]. – М.: Мир, 1982. – с. 416-1127.
6. Munz K. H. Application of soluble silicates in leather production / K. H. Munz, R. Sonnleitner // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2005. – Vol. 100. – № 2. – p. 66-75.
7. Плаван В.П. Вплив комбінованого дублення на перетворення структури колагену дерми / В.П. Плаван, А.Г. Данилкович // Вісник КНУТД. – 2009. – №2. – С. 58-65.
8. Mixed metal tanning using chrome-zinc-silica: a new chrome-saver approach / N. Nishad Fathima, B. Madhan, J. Raghava Rao, B. U. Nair // Journal of the American Leather Chemists Association. – 2003. –Vol. 98. – № 4. – p. 139-146.

9. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 17.
10. Нестеренко П. Н. Модифицирование поверхности кремнезема оксидом алюминия / П. Н. Нестеренко, Е. П. Нестеренко, А. В. Иванов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2001. – Т.42. – №2. – С. 106-108.
11. Launer Ph. J. Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations / Philip J. Launer // *Silicone compounds register and review*; [Edited by B. Arkles]. – N.Y.: Petrarch Systems, 1987. – p. 100-103.
12. Журавский В. А. Исследование поддубливания-наполнения кож для верха обуви соединениями кремния: автореф. дис. на соискание уч. степени канд. техн. наук: спец. 05.19.05 «Технология кожевенно-меховых изделий». – Киев: КТИЛП, 1981. – 25 с.
13. Казицина Л. А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии / Л. А. Казицина, Н. Б. Куплетская. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
14. Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных минералов: Сб. научных статей по материалам российского семинара по технологической минералогии / Под ред. В. В. Щипцова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2009. – С. 118-121.

**В.П. Плаван, А.Г. Данилкович, О.В. Ковтуненко**

**Исследование взаимодействия соединений кремния и алюминия с коллагеном дермы.**

*В статье приведены результаты ИК спектроскопических исследований взаимодействия соединений кремния и алюминия с коллагеном дермы. Показано, что применение соединений алюминия для обработки кожи после соединений кремния обеспечит эффективное взаимодействие с коллагеном дермы в результате образования дополнительных химических связей Si–O–Al, что будет способствовать получению кожи с комплексом необходимых физико-химических свойств, и позволит избежать появлению нежелательных дефектов.*

**Ключевые слова:** коллаген, кремний, алюминий, инфракрасная спектроскопия, химические связи, дубление.

**V.P. Plavan, A.G. Danilkovich, O.V. Kovtunenکو**

**Investigation of interaction between silicon and aluminium compounds and derma collagen.**

*Results of IR spectroscopic investigation of interaction between silicon and aluminium compounds and derma collagen was given in the article. It is shown that application of aluminium compounds for leather treatment after silicon compounds will provide the effective interaction with the derma collagen in the result of formations of additional Si–O–Al chemical bonds. It will promote obtaining of leather with the complex of necessary physical and chemical properties, and will allow avoiding of undesirable defects.*

**Keywords:** collagen, silicon, aluminium, infra-red spectroscopy, chemical bonds, tanning.