

2. Тарасенко І. О., Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Порівняння якості шкіряного напівфабрикату «Краст», отриманого за різними відмочувально-зольними технологіями // Легка промисловість. – 2006. – № 4. – с. 31–33.
3. Ліщук В. І., Кострицький В. В., Данилкович А. Г. Структурно-технологічна модель волокнистої будови дерми шкір тварин // Вісник КНУТД. – 2009. – № 5. – с. 181–187.
4. Арсенин В. Я. Методы математической физики. – М. : Наука, 1974. – 431 с.
5. Бермант А. Ф., Араманович И. Г. Краткий курс математического анализа для ВТУЗов. – М. : Наука, 1967. – 735 с.

Надійшла 22.02.2010

УДК 675.026.2

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ ГІДРОДИСПЕРСІЙ БЕНТОНІТУ З КОЛАГЕНОМ ДЕРМИ

О.Р. МОКРОУСОВА, О.В. КОВТУНЕНКО

Київський національний університет технологій та дизайну

У статті наведено результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії модифікованих гідродисперсій бентоніту з колагеном дерми. Доведено можливість утворення хімічних зв'язків між активними центрами нативного та дубленого колагену з алюмосилікатною решіткою бентоніту

З економічної та екологічної точки зору для шкіряного підприємства перспективним є використання сьогодні для рідинного оздоблення шкір високодисперсних мінеральних наповнювачів, колоїдно-хімічні властивості яких дозволяють підвищити ефективність процесу наповнювання шкіряного напівфабрикату та отримати готову шкіру з високим ступенем формування колагенової структури дерми [1, 2]. Високорозвинена адсорбційна поверхня, схильність до структуроутворення та значний показник об'ємної ємності бентоніту, як найактуальнішого мінерального наповнювача, сприяє активній взаємодії його модифікованих дисперсій з іншими наповнювальними та жирувальними матеріалами [3-4]. Завдяки модифікації в результаті іонного обміну можна змінювати гідрофільність, дисперсність, в'язкість, рН дисперсій і, таким чином, впливати на ефективність взаємодії мінерального наповнювача з елементами колагенової структури дерми та коригувати експлуатаційні властивості готових шкір. Аналіз попередніх даних підтвердив доцільність вивчення механізму можливої взаємодії модифікованих дисперсій бентоніту з колагеном дерми [2-4].

Об'єкти та методи дослідження

Об'єктом даної роботи є ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії модифікованих бентонітових дисперсій з колагеном дерми. Предметом досліджень є встановлення зв'язку між модифікованими дисперсіями бентоніту (основний мінерал – монтморилоніт) Дашуковського родовища Черкаської області (Україна) та активними центрами колагену дерми.

Для визначення характеру взаємодії високодисперсних мінералів з колагеном дерми готували желатинові плівки товщиною 10-15 мкм з концентрацією білкової складової 1 %. Для досліджень застосовували похідний колагену – технічний швидкорозчинний желатин кислотного способу отримання, 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.

Дослідні желатинові плівки оброблялись гідродисперсією Na-монтморилоніту у кількості 9 % мінеральної частини від білкової складової. Дисперсію Na-монтморилоніту отримували шляхом модифікації гідродисперсії бентоніту (концентрація 60 г/л) карбонатом натрію з витратою 6% від маси сухого мінералу.

Враховуючи доцільність застосування гідродисперсії Na-монтморилоніту для наповнювання хромованого напівфабрикату [2-4], також досліджували характер та механізм хімічної взаємодії активних центрів Na-монтморилоніту з реакційноздатними центрами колагену, обробленого сполуками хрому (III).

Для цього отримували плівки хромованого желатину шляхом обробки желатинових плівок дубильними сполуками хрому з витратою 5 % (у перерахунку на оксид хрому) від маси білка. Далі плівки хромованого желатину обробляли гідродисперсією Na-монтморилоніту з вищезазначеною витратою.

Висушування досліджувалися сумішей, які проводили на тефлоновій підкладці за температури 20–25 °C протягом 48 год та за 60 °C протягом 24–48 годин.

ІЧ-спектрографічні дослідження проводили на сучасному універсальному Фур'є – ІЧ-спектрометрі TENSOR-37 (BRUKER, Німеччина) в межах 4000 – 400 cm^{-1} . Характер і ефективність взаємодії функціональних груп монтморилоніту з активними групами желатину оцінювали за зміною інтенсивності оптичних густин відповідних характеристичних смуг поглинання. Інтерпретацію смуг поглинання в ІЧ-спектрах вихідних речовин і продуктів їх взаємодії виконували, користуючись даними авторів [5-9] відповідно до частот коливань характеристичних груп атомів, наведених у табл. 1 і 2.

Постановка завдання

Метою даної роботи є дослідження взаємодії гідродисперсій Na-монтморилоніту з колагеном дерми.

Результати та їх обговорення

Найбільш характерне поглинання желатину міститься в інтервалах частот 3550-3100 cm^{-1} та 1652-1234 cm^{-1} (рис.1а, табл.1). Перша область відповідає валентним коливанням асоційованих NH_2 , NH та OH -груп. Смуга при 3311 cm^{-1} , обумовлена зв'язаними групами NH , які приймають участь у створенні внутрішньомолекулярних водневих зв'язків. Смуга при 3076 cm^{-1} відповідає більш слабким зв'язкам, ніж смуга 3311 cm^{-1} . Цю смугу розглядають, як смугу відповідну обертону смуги Амід II.

Смуги при 2954 cm^{-1} , 2925 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} та 2854 cm^{-1} відносяться до асиметричних та симетричних валентних коливань CH_2 груп. В області 1652–1234 cm^{-1} спостерігаються смуги поглинання Амиду I, Амиду II та Амиду III. Ця область пов'язана з поглинанням карбонільних груп $\text{C}=\text{O}$ і деформаційних коливань NH -груп, зокрема аміно-, іміногруп та гуанідинових угруповань.

Так, сильна смуга 1652 cm^{-1} обумовлена валентними коливаннями асоційованих карбонільних груп $\text{C}=\text{O}$ (Амід I), а смуга 1539 cm^{-1} характеризує деформаційні коливання NH -груп (Амід II) і меншою мірою CN -груп. Смуга Амід II дещо слабша від смуг карбонільного поглинання.

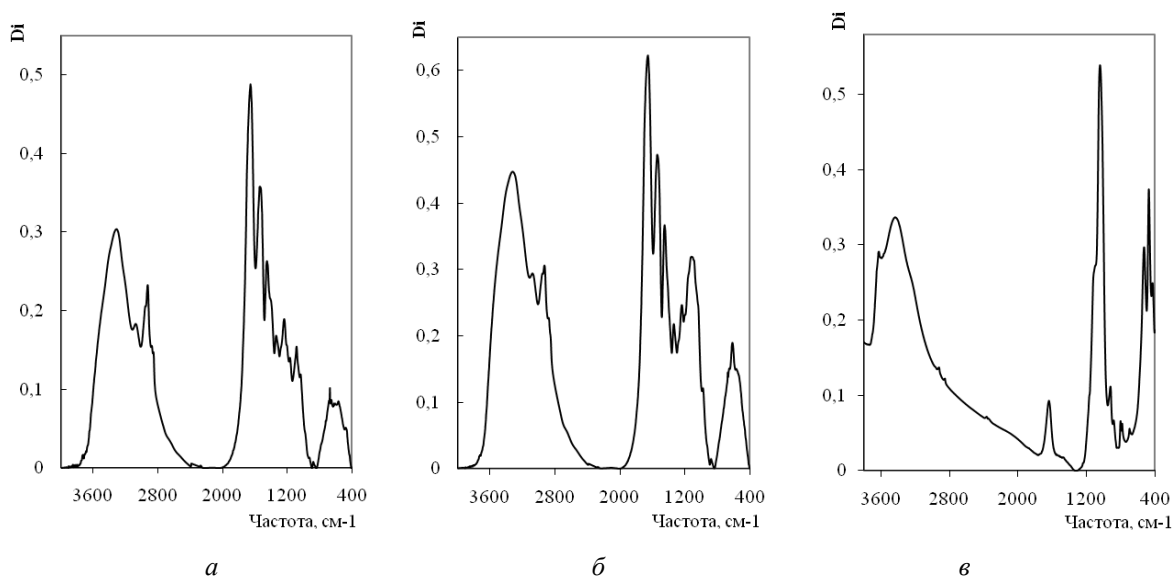


Рис. 1. Оптична густина смуг поглинання желатину (а), хромованого желатину (б) та На-монтморилоніту (в)

У поліпептидах і білках ідентифікація смуг 1000–1400 cm^{-1} створює проблеми через перешкоди коливань бокових груп амінокислотних залишків та скелетних коливань вуглецевого ланцюгу. Смуга в області 1334–1234 cm^{-1} характеризує деформаційні коливання NH-груп (Амід III). Інтервал 1197–1031 cm^{-1} поєднує набір смуг: смуга 1082 cm^{-1} і 1031 cm^{-1} характерні для валентних груп CN, C-O і C=C, а плече 1197 cm^{-1} та смуга 1163 cm^{-1} – вказують на маятникові коливання груп NH_3^+ . Присутні на спектрах смуги при частотах 921–875 cm^{-1} характеризують «скелетні» коливання поліпептидів і включають, в основному, неплоскі деформаційні коливання груп C-H і, в меншій мірі, – неплоскі деформаційні коливання NH-груп (Амід V). В області 700–550 cm^{-1} характерні деформаційні коливання зв'язаних NH-груп (Амід V та Амід VI). Ця смуга широка та менш інтенсивна.

Таблиця 1. Характеристичні смуги желатину та хромованого желатину

Желатин		Хромований желатин	
Смуга, cm^{-1}	Група	Смуга, cm^{-1}	Група
3311, 3200–3500	NH зв., OH	3323, 3200–3500	NH зв., OH
3076	NH зв. вал.	3078	NH зв. вал.
2954	CH ₂ вал. ас.	2954	CH ₂ вал. ас.
2925	CH ₂ вал. ас.	2929	CH ₂ вал. ас.
2875 - 2854	CH ₂ вал. сим.	2877	CH ₂ вал. сим.
1652	Амід I, C=O вал.	1652	Амід I, C=O вал.
1539	NH_3^+ , Амід II, NH деф.	1539	NH_3^+ , Амід II, NH деф.
1448	CH ₂ нож.	1446	CH ₂ нож.
1406 плече	C=O вал., COO ⁻	1406 плече	C=O вал. (COO ⁻)
1334	Амід III, CN вал.+NH деф.	1334	Амід III, CN вал.+NH деф.
1234	CN вал., NH деф.	1234	CN вал., NH деф.
1197 плече	NH_3^+ , COO ⁻	1195 плече	NH_3^+ , COO ⁻
1163	NH_3^+ , COO ⁻	1115	NH_3^+ , SO ₄ ²⁻ , COO ⁻
1082	CN вал.	1085 плече	CN вал., SO ₄ ²⁻
1031	C-O вал., C=C вал.	1029 плече	C-O вал., C=C вал.
921	NH зв.	975	C-O вал., C=C вал.
875	NH ₂	875	NH ₂
669, 700-500	Амід V, Амід VI, NH деф.	611, 700 - 500	Амід V, Амід VI, NH деф.

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

Після обробки желатину сполуками хрому (III) відбуваються певні зміни характеристичних смуг поглинання, що обумовлено хімічною взаємодією функціональних груп желатину з комплексними сполуками основного сульфату хрому. Характеристичні смуги поглинання хромованого желатину представлено в табл.1 та на рис.1б. Основні зміни у спектрі хромованого желатину пов'язані з входженням карбоксильної групи білка у внутрішній комплекс солі хрому та утворенням координаційних зв'язків. У підтвердження цьому, інтервал 1195–875 cm^{-1} поєднує набір смуг: смуга 1115 cm^{-1} і плече 1085 cm^{-1} характерні для груп SO_4^{2-} , смуги 1115 cm^{-1} та 1195 cm^{-1} – для карбоксильної групи, а смуга 875 cm^{-1} – вказують на маятникові коливання груп NH_2 . Також в області 655–469 cm^{-1} характерні деформаційні коливання зв'язаних NH -груп (Амід V).

Спектр модифікованого монтморилоніту, як основного мінералу бентоніту, характеризується інтенсивною характеристичною для кремнійкисневих структур смугою 1100–900 cm^{-1} , менш інтенсивною – дублет в області 833, 798 cm^{-1} та сильними смугами поглинання в області 530–420 cm^{-1} (рис.1, в, табл.2). Смуги в області 1100–900 cm^{-1} та 530–460 cm^{-1} відносяться до валентних та деформаційних O-Si-O та Si-O-Si коливанням тетраедрів кремнійкисневого каркасу. Пік 1038 cm^{-1} відповідає Si-O коливанням та вказує на наявність вільних поверхневих гідроксильних груп і характеризує ступінь досконалості кристалічної структури мінералу. Інтенсивний дуплет при 523 cm^{-1} та 468 cm^{-1} характерний для діоктаедричних мінералів типу монтморилоніт. Смуга 916–878 cm^{-1} обумовлена Si-O-Si коливанням кілець SiO_4 – тетраедрів.

Таблиця 2. Характеристичні смуги Na-монтморилоніту

Смуга, cm^{-1}	Група	Смуга, cm^{-1}	Група
3600–3300	ОН вал.	798, 779	Si-O-Si, AlO_4 – тетраедри
1635	H-O-H деф.	694	Al-OH вал
1100–900 1101 плече, 1038	O-Si-O, вал. Si-O – коливання	523–468	O-Si-O деф.
916–878	ОН деф. в структурі SiO_4 – тетраедри	424	O-Si-O деф.

Ідентифікація коливань пов'язаних зі зв'язками Al-O тетраедричного шару є найбільш складним питанням. Аналіз літературних джерел [7] дозволяє віднести смугу 800–780 cm^{-1} до коливань AlO_4 -тетраедрів. Смуга в області 694 cm^{-1} характерна для деформаційних коливань структурних гідроксильних груп мінералу, що зв'язані з октаедричними Al^{3+} катіонами. Смуги валентних ОН-коливань, які характерні для структурних гідроксильних груп шаруватих силікатів, спостерігаються в області 3650–3250 cm^{-1} . Піки 3621 cm^{-1} і 3429 cm^{-1} слід віднести до валентних коливань структурних гідроксильних груп Al^{3+} -ОН, що вказує на міжшарові обмінні катіони, які з'являються після модифікації бентоніту карбонатом натрію. Слабка смуга з частотою коливання 1635 cm^{-1} , ймовірно, характеризує деформаційні коливання H-O-H груп.

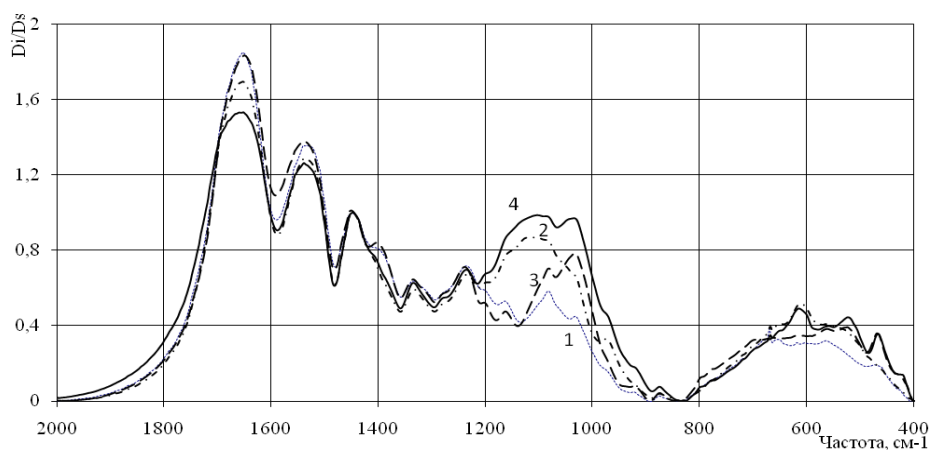


Рис. 2. Оптична густина смуг поглинання в низькочастотній області зразків желатину (1), хромованого желатину (2), желатину, після обробки Na^+ – монтморилонітом (3) та хромованого желатину, після обробки Na^+ – монтморилонітом (4)

В результаті взаємодії функціональних груп желатину з активними центрами Na^+ -монтморилоніту спостерігаються зміни низькочастотної зони желатину (рис.2, табл.3) в інтервалі частот $1203\text{--}468\text{cm}^{-1}$, які характеризують адсорбційні смуги монтморилоніту. Зростання оптичної густини піку при частоті 1203, 1082 та 1033cm^{-1} обумовлює вплив кремнійкисневих структур, як результат утворення водневих зв'язків $\text{O}\text{--}\text{C}\text{--}\text{O}^-$ -груп та $\text{C}\text{--}\text{H}$ -груп білка з поверхневими гідроксильними групами монтморилоніту типу $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}\text{--}\text{C}$ та $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}\text{--}\text{O}\text{--}\text{C}$, на що вказує зменшення інтенсивності піку 2927cm^{-1} модифікованого бентоніту.

Зменшення оптичної густини смуг поглинання 1163 та 669cm^{-1} , та збільшення інтенсивності піку 3321cm^{-1} і зміщення його на 10cm^{-1} , а також поява піків 524cm^{-1} і 468cm^{-1} , можливо свідчить про утворення водневих зв'язків типу $\text{Si}\text{--}\text{O}\text{--}\text{H}\text{--}\text{N}$ з NH – групами білка. Участь OH -груп Na^+ -монтморилоніту в водневому зв'язку призводить до зниження частоти валентних OH -коливаний в області спектру з $3600\text{--}3300\text{cm}^{-1}$ до $3550\text{--}3100\text{cm}^{-1}$ в модифікованому желатині. В області поглинання желатину, після обробки Na^+ -монтморилонітом, з появою піку 1404cm^{-1} можлива взаємодія COO^- –іону білка з катіонами поверхні бокових граней мінералу в вигляді координаційних зв'язків.

В спектрах хромованого желатину, після обробки Na^+ -монтморилонітом, в зазначеній області пік відсутній через входження карбоксилат-іону в координаційну сферу хромового комплексу і відсутності взаємодії з мінералом по бокових гранях.

У випадку «зшитих» структур (хромований желатин), спектри відображають вигляд широких смуг поглинання. Зокрема, цікавим є спектральний діапазон $1211\text{--}975\text{cm}^{-1}$, де проявляються інтенсивні коливання простоефірної, амонійної та сульфогруп хромованого желатину, а також вільних поверхневих гідроксильних груп $\text{Si}\text{--}\text{O}$ -коливаний.

Це свідчить про участь ОН-груп в утворенні водневої взаємодії Si-OH...O-C. Саме валентні коливання ОН-групи найбільш чутливі до наявності водневої взаємодії і на відміну від смуг деформаційних коливань незначною мірою перекриваються смугами поглинання інших коливань.

Незв'язані карбонільні групи здатні координуватись у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу, витісняючи звідти сульфогрупи, про що свідчить істотне зростання оптичних густин їх смуг поглинання – широка смуга піку при 1103 cm^{-1} , а також зміщення піку при частоті 3332 cm^{-1} хромованого желатину, після обробки Na^+ -онтморилонітом, на 22 cm^{-1} . Координовані у внутрішню координаційну сферу групи C=O можуть утворювати координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки з іонами Cr^{3+} , а вивільнені сульфогрупи – взаємодіяти з водневмісними функціональними групами желатину з утворенням водневих зв'язків. Про це свідчить зменшення інтенсивності частоти коливання C=O-груп при 1660 cm^{-1} .

Таблиця 3. Зміна оптичних густин у спектрах модифікованого желатину

Смуга, cm^{-1}	Група	Оптична густина, D_i/D_s		
		желатин	желатин, після обробки Na^+ - монтморилонітом	хромований желатин, після обробки Na^+ - монтморилонітом
3311-3321-3332	NH вал., ОН вал.,	1,48	1,54	1,48
3078	NH_2 , NH вал.	0,89	1,0	1,02
2925 - 2931	CH_2 вал. ас.	1,13	1,07	1,03
1652 - 1660	C=O	1,85	1,83	1,53
1539	NH_3^+ , NH деф.	1,34	1,38	1,26
1406 - 1404	C=O вал., COO^-	плече	0,84	плече
1334	CN вал.+NH деф.	0,64	0,64	0,62
1234 - 1240	CN вал., NH деф.	0,72	0,71	0,69
1197-1203-1211	CN вал., C-O, COO^-	плече	0,52	плече
1163 - 1103	NH_3^+ , SO_4^{2-} , Si-O	0,53	0,47	0,99
1082 - 1087	C-O, CN вал., SO_4^{2-}	0,59	0,7	плече
1031 - 1035	C-O, Si-OH	0,45	0,78	плече
669 - 696 - 615	NH зв., $(\text{Si-O})_4$	0,39	0,32	0,49
563 - 559	NH зв.	0,32	0,38	0,39
524 - 522	O-Si-O деф.	-	0,39	0,44
468 - 466	O-Si-O деф.	-	0,36	0,36

Виходячи з аналізу порівняння відносних густин спектрів поглинання в області 2931 cm^{-1} , 1539 cm^{-1} та 700–500 cm^{-1} , найбільш вірогідним, на наш погляд, є утворення водневих зв'язків між функціональними групами хромованого желатину та Na-монтморилоніту типу Si-O...H-C з CH -групами білка та Si-O...H-N з NH – групами білка. Збільшення оптичної густини смуг поглинання 524-522 cm^{-1} , а також поява піку 615 cm^{-1} , ймовірно, підтверджує утворення таких зв'язків.

Висновки

1. ІЧ-спектроскопічними дослідженнями на желатині як моделі колагену встановлено хімічну взаємодію гідродисперсій Na-монтморилоніту з реакційноздатними групами нативного та хромованого білка дерми.

2. Взаємодія функціональних груп нативного желатину з активними центрами Na-монтморилоніту відбувається, переважно, через утворення водневих зв'язків C=O-груп та NH-груп білка з поверхневими гідроксильними групами монтморилоніту типу Si-O...H-C та Si-O-H...O-C, частково, утворенням зв'язків з NH-групами білка типу Si-O...H-N. Можлива також часткова взаємодія COO⁻-іону білка з катіонами поверхні бокових граней мінералу у вигляді координаційних зв'язків.

3. Взаємодія активних центрів хромованого желатину з Na-монтморилонітом проявляється через зміну оптичних густин простоефірної, амонійної та сульфогруп дубленого білка та вільних поверхневих гідроксильних Si-O-груп мінералу, що свідчить про участь OH-груп в утворенні водневої взаємодії Si-OH...O-C.

Суттєві зміни обумовлені незв'язаними карбонільними групами білка, що здатні координуватись у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу та витіснити сульфогрупи з подальшою їх взаємодією з водневмісними функціональними групами желатину шляхом утворення водневих зв'язків. Вірогідним є утворення водневих зв'язків між функціональними групами хромованого желатину та Na-монтморилоніту типу Si-O...H-C з NH-групами та Si-O...H-N з NH-групами білка.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lakshmiarayana Y., Jaisankar S. N., Ramalingam S., Radakrishnan G. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent // JALCA. – 2002. – v. 97,1. – p. 14–22.
2. Mokrousova O.R., Danilkovich A.G. Formation of collagen structure of derma by mineral dispersions // Scientific proceedings of Riga Technical University, –2007. – Series 1. – Part 14, – p. 83–91.
3. Мокроусова О.Р., Данилкович А.Г. Структурні зміни дерми під час формування шкіри з використанням високодисперсних мінеральних наповнювачів // Вісник КНУТД. – № 2. – 2009. – с.71–78.
4. Мокроусова О.Р., Данилкович А.Г., Ковтуненко О.В. Використання поліфункціональних сполук на основі природних мінералів для вдосконалення експлуатаційних властивостей шкіри // Вісник КНУТД. – № 5. – 2008. – с. 212–217.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. – М.: Мир, 1974. – 444 с.
7. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 345 с.
8. Чиргидзе Ю.Н. Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. – М.: Наука, 1965. – 136 с.
9. Браун Д., Флорид А., Сейнсбери М. Спектроскопия органических веществ. – М.: Мир, 1992. – 300 с.

Надійшла 05.02.2010