

**Л.М.ГУБА (Полтавський університет споживчої кооперації України),
О.В.КОВТУНЕНКО (Київський національний університет технологій та дизайну),
Н.В.ОМЕЛЬЧЕНКО (Полтавський університет споживчої кооперації України)**

Дослідження взаємодій у акрилових та поліуретанових системах із вмістом шкіряного порошку

In activity the chemical interactions in a pigmentary concentrate containing a tanning dust, and also in the acrylic and polyurethane systems charged with it are rotined. The researches were conducted by a method of an infrared spectroscopy.

Формування необхідного комплексу показників якості багатшарових матеріалів відбувається, в першу чергу, завдяки покриттям полімерної природи, вимоги до яких невинно зростають. Спилки не є виключенням і найефективнішого підвищення його споживчих властивостей можна досягти завдяки оздоблюванню поверхні, тобто нанесенню штучного полімерного покриття. Оздоблення дає змогу зміцнити нерівну та неоднорідну структуру спилку, надати йому формостійкості та привабливого зовнішнього вигляду. Однак, нанесення полімерного покриття знижує санітарно-гігієнічні властивості натуральних матеріалів, це свідчить про актуальність робіт щодо їх удосконалення. Щодо цього перспективним є використання у покривних полімерних композиціях колагеністких продуктів, що зумовлюється їх високими гігієнічними властивостями у поєднанні з низькою вартістю.

Відомо, що застосування колагеністких продуктів у композиціях з різними полімерними матеріалами забезпечує необхідні експлуатаційні та сорбційні властивості покриттям та надає їм шкіроподібного вигляду [1]. Особливе підвищення зносостійкості полімерних покриттів спостерігається у разі використання як наповнювача та пігменту шкіряного порошку (ШП) [2]. Проте, властивості композиційних полімерних матеріалів визначаються не лише вибором його складових, а й природою взаємодії між ними, що відбувається в технологічному процесі [3]. Незважаючи на великі ресурси шкіряного порошку та його поліфункціональні властивості, дотепер відсутні систематичні дослідження особливостей його взаємодії з полімерними плівкоутворювачами, що обмежує використання шкіряного порошку для наповнення полімерних оздоблювальних композицій. Тому з наукової та практичної точки зору важливим є встановлення взаємодії колагеністкого порошку з різними плівкоутворювачами, зокрема з акриловими та поліуретановими, які найширше використовують у складах покривних фарб.

Об'єктом дослідження є взаємодії, що відбуваються у пігментному концентраті, до якого входить суміш компонентів: шкіряний порошок, який є відходами оздоблювального цеху шкіряного виробництва (з розміром частинок 3...0,3 мкм); алкілкарбоксилатаноламіни (АКЕА) — суміші природних нафтових газової фракції або синтетичних жирних кислот фракції C₇...C₉; полівініловий спирт (10-відсотковий); вода у співвідношенні 15:3:7:75. Також вивчали взаємодію в наповнених пігментних концентратах акрилових та поліуретанових композиційних матеріалах (див. таблицю).

Характеристику всіх складових наведено в роботі [2].

Для дослідження хімічної взаємодії в системах композиційних полімерних матеріалів провадили ІЧ-спектральний аналіз. Метод ґрунтується на поглинанні досліджуваною речовиною випромінювання в інфрачервоній області спектру, пов'язаного із збудженням валентних та деформаційних коливань в молекулах, що дає можливість встановити наявність у речовині окремих структурних або функціональних груп атомів та відносний вміст їх.

ІЧ-спектри знімали на спектрофотометрі Specord M 80 (Carl Zeiss Jena, Німеччина). Зразки для досліджень шкіряного порошку та пігментного концентрату пресували як таблетки із спектрально-чистим бромідом калію, зразки композиційних полімерних матеріалів готували у вигляді плівок товщиною 100 мкм. Умови запису: спектральна область — 4000—700 см⁻¹; щільна 12; постійна часу ІТ — 0,5 с; швидкість — 10. ІЧ — спектри досліджуваних матеріалів описано на основі довідкових та літературних даних [4, 5].

Мета роботи полягає в ІЧ-спектроскопічному дослідженні взаємодії інгредієнтів покривної композиції, що містить забарвлений шкіряний порошок, для поліпшення властивостей оздобленого спилку.

Одним з найпоширеніших фізичних методів аналізу речовин є ІЧ-спектроскопія. Завдяки його універсальності можливе пряме визначення ряду найважливіших функціональних груп та фрагментів структури у невеликій кількості досліджуваного об'єкта. 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 провадили відповідно до смуг пропускання характеристичних зв'язків груп атомів.

З метою вивчення природи передбачуваної взаємодії шкіряного порошку з АКЕА були одержані ІЧ-спектри зразків порошку, АКЕА та пігментного концентрату у вигляді тонкої таблетки, спресованої із ретельно перемішаних досліджуваних речовин і броміду калію, а також плівок, отриманих із пігментованих полімерних композицій.

В спектрах АКЕА (рис. 1) спостерігаються декілька інтенсивних смуг, характерних для солі аміну. Це, насамперед, смуга 1580—1558 см⁻¹,

зумовлена симетричними та асиметричними деформаційними коливаннями іонізованої аміногрупи в солях амінів та широка смуга в області 3500—3200 см⁻¹, яка відповідає симетричним та асиметричним валентним коливанням катіону NH₃⁺, що зазвичай називають «амонійною смугою», а також валентними коливаннями NH— та OH— груп атомів. На спектрах також спостерігаються смуги, характерні симетричним (2860 см⁻¹) та асиметричним (2926 см⁻¹) валентним, а також ножничним (1462 см⁻¹) коливанням метиленових ланцюгів. Валентні симетричні коливання в області 1406 см⁻¹ підтверджують наявність у АКЕА іонізованої карбоксильної групи. Асиметричні валентні коливання цієї групи 1578 см⁻¹ частково перекриваються деформаційними коливаннями іонізованої аміногрупи.

Спектри шкіряного порошку (див. рис. 1), як і всіх протеїнів, дають ряд характеристичних смуг. Смуги 3442—3264 см⁻¹ зумовлені валентними коливаннями NH-груп. Відомо, що за змінюванням інтенсивності означених смуг пропускання можна оцінити змінювання водневих зв'язків, утворюваних за участю груп NH (в першому випадку переважно внутрішньомолекулярних, у другому — міжланцюгових зв'язків). Під час інтерпретації ІЧ-спектрів протеїнів слід враховувати наявність в їхній структурі окремих амінокислот. З літератури відомо, що вмісту в структурі колагену залишків імінокислот (проліну та оксипроліну) відповідають смуги в області 1664 см⁻¹ (Амід I) та 1462 см⁻¹ (Амід II та д(CH₂) піррольного кільця). Карбонільні та гідроксильні групи створюють валентні коливання в області 3600—3400 см⁻¹. Метиленові ланки виявляються за частот 2870 см⁻¹ (симетричні валентні коливання) та 1462 см⁻¹ (деформаційні коливання). Метильні групи дають характерні смуги за 2966—2946 см⁻¹ (асиметричні валентні коливання) і 1380 см⁻¹ (деформаційні коливання). Виходячи з аналізу оброблених ІЧ-спектрів шкіряного порошку, можна виявити смугу 1102 см⁻¹, яка характеризує коливання сульфат-іону та деформаційні коливання в області 1258—1246 см⁻¹, що відповідають коливанню Амиду III та валентним коливанням CN та крутильним коливанням C—C груп в області 1188—1070 см⁻¹.

З літературних джерел відомо про можливість оцінки структурних та хімічних особливостей хімічних сполук за відношенням оптичної густини певної смуги поглинання до оптичної густини смуги внутрішнього стандарту. Через те, що одержання вихідних композицій пов'язано з процесами хімічної взаємодії активних груп колагену, смугами внутрішнього стандарту обрані 2870 та 1462 см⁻¹, які зумовлені деформаційними коливаннями метиленових CH₂ груп вуглецевого ланцюга, що не беруть участі у взаємодії. Виходячи з аналізу оброблених ІЧ-спектрів, можна виявити набір смуг, найчутливіших до умов одержання пігментного

Варіанти складів досліджуваних полімерних систем

Компонент	Варіант					
	1	2	3	4	5	6
Акрилова емульсія МБМ-3 (ТУ 6-01-196-89)	100	90	80	—	—	—
Поліуретанова дисперсія "Melio Promul 66A" (ПУ)	—	—	—	100	90	80
Пігментний концентрат (ПК)	—	10	20	—	10	20

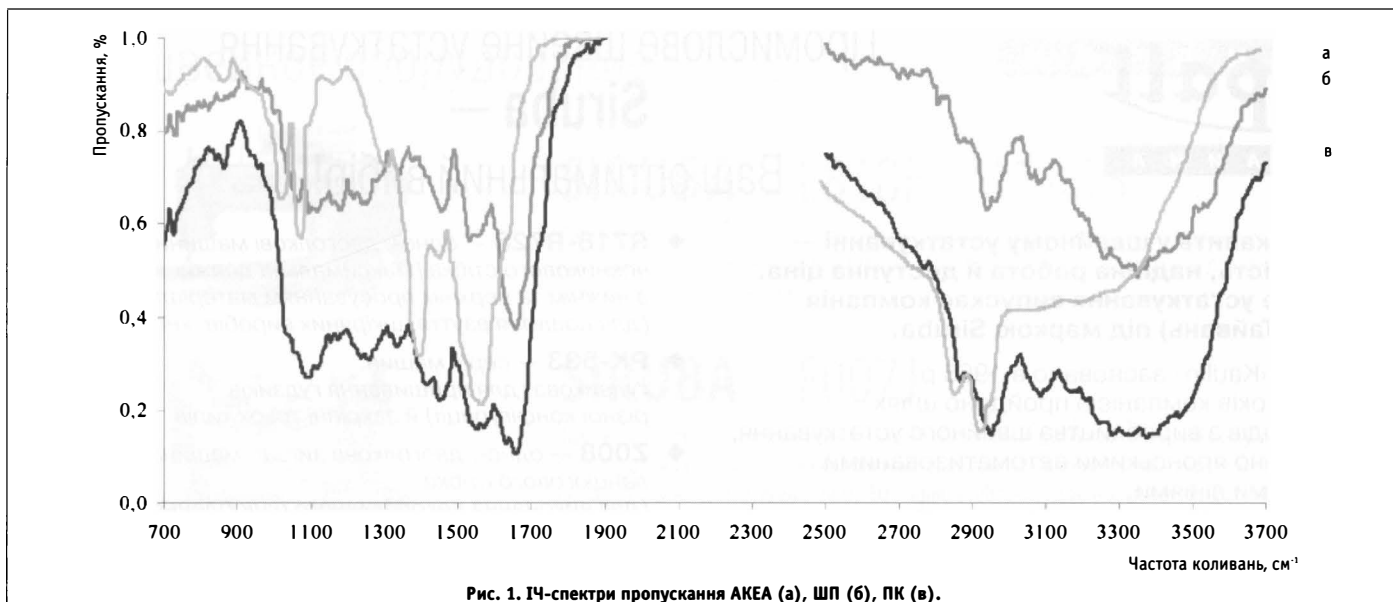


Рис. 1. ІЧ-спектри пропускання АКЕА (а), ШП (б), ПК (в).

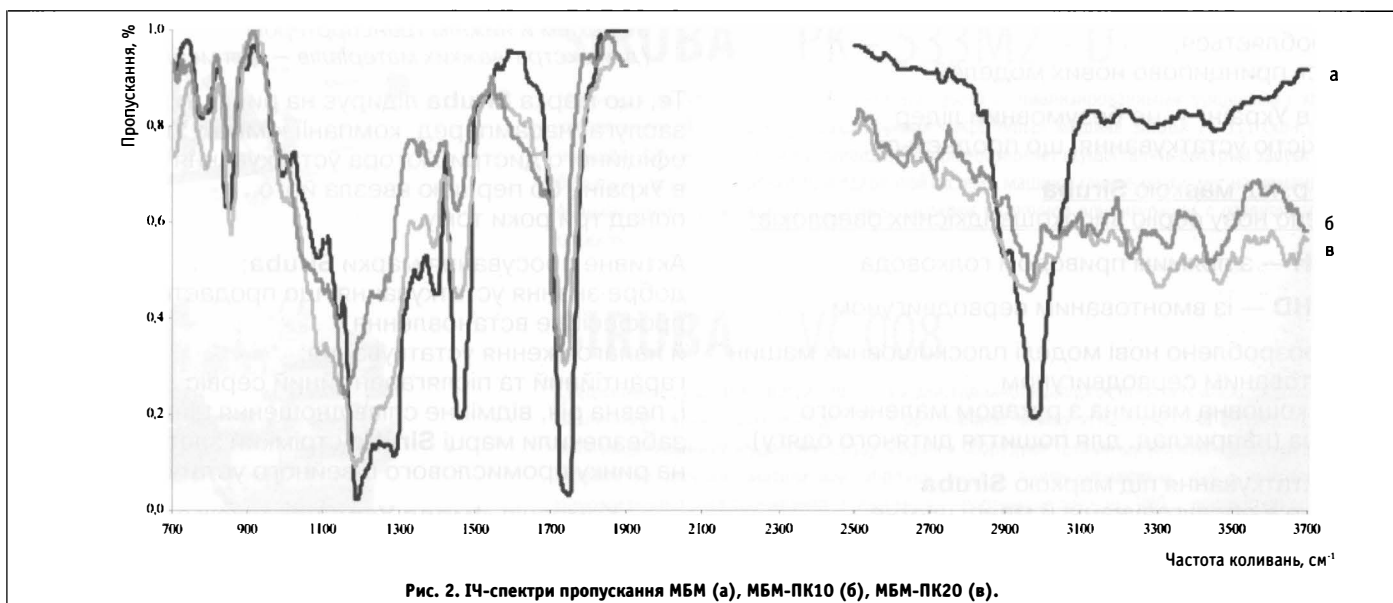


Рис. 2. ІЧ-спектри пропускання МБМ (а), МБМ-ПК10 (б), МБМ-ПК20 (в).

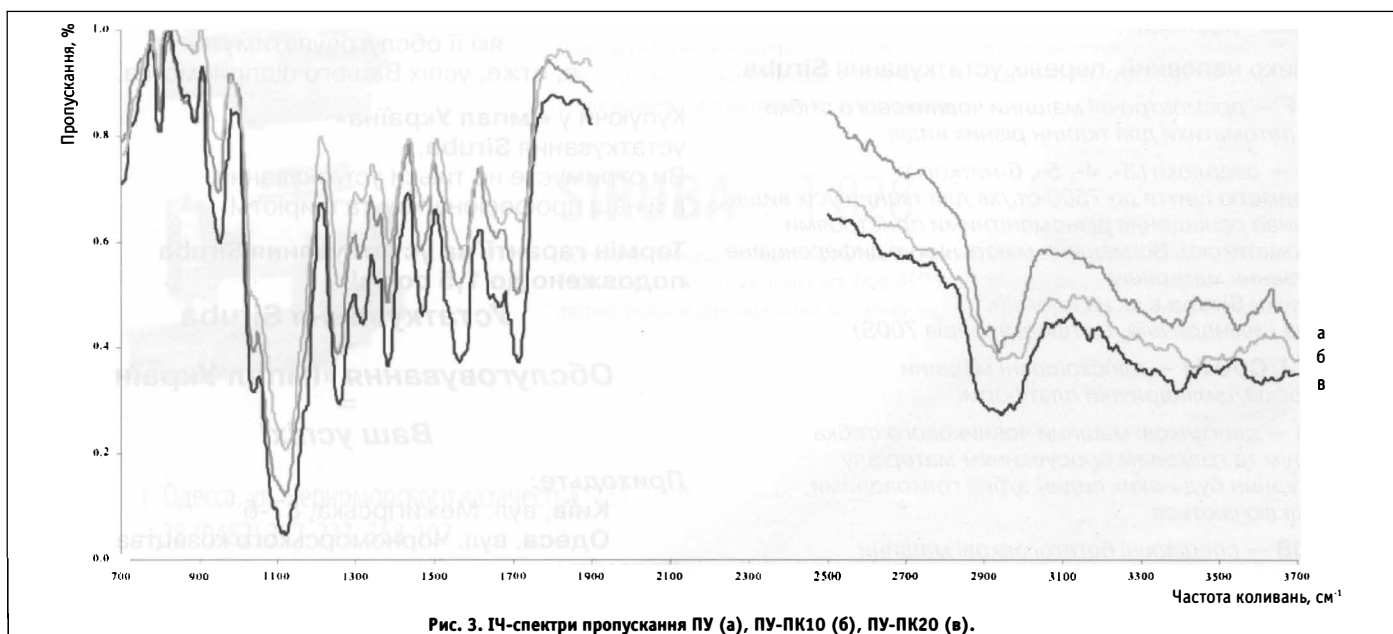


Рис. 3. ІЧ-спектри пропускання ПУ (а), ПУ-ПК10 (б), ПУ-ПК20 (в).

концентрату. Такими є смуги, які характеризують коливання пептидних, гідроксильних, карбонільних груп, катіону NH_3^+ , іонізованої карбоксильної групи та сульфат-іону. Інтенсивність більшості смуг пропускання вихідного шкіряного порошку нижча за інтенсивність пропускання пігментного концентрату за частот 3500—3090, 2966—2946, 1666—1634, 1384—1422, 1264—1242 та 1102 cm^{-1} . Виняток становлять серія смуг в області 2730—2540 cm^{-1} , що характеризують карбоксильні групи бічних ланцюгів шкіряного порошку.

В спектрах продукту взаємодії шкіряного порошку з АКЕА (див. рис. 1) спостерігається зміни, які виявляються у зміщенні максимумів або зміні інтенсивності смуг пропускання пептидних, іонізованих карбоксильних, аміних та імінних груп. Зміни в області 3600—3170 cm^{-1} та 2956 cm^{-1} на спектрі пігментного концентрату, а також перехід дублету на спектрі шкіряного порошку в смугу пропускання з одним піком та меншій інтенсивності, свідчать про виникнення додаткових водневих зв'язків між спиртовим гідроксилом АКЕА і аміно-, а також іміногрупами колагену, що спостерігається за порівнянням відносних оптичних густин смуг поглинання за частот 3380, 1268—1246, 1580—1564, 1668—1640 cm^{-1} . Зниження інтенсивності іонізованої карбоксильної групи порівняно з шкіряним порошком, а також зміщення смуги від 1388 до 1422 cm^{-1} , імовірно, пов'язано з утворенням електровалентного зв'язку між незв'язаними групами COO^- колагену і катіоном АКЕА. З іншого боку, можливе витіснення кислотного залишку із внутрішньої сфери хромового комплексу та заміщення його на іонізовану карбоксильну групу аніону АКЕА, що potwierджується появою широкого дублету в області 1068—1134 cm^{-1} з максимумом 1104 cm^{-1} , характерним для іону SO_4^{2-} , та різким зменшенням інтенсивності іонізованої карбоксильної групи пігментного концентрату порівняно з АКЕА. Перебуваючи у внутрішній сфері хромового комплексу, іон SO_4^{2-} може утворювати електровалентні зв'язки з катіоном АКЕА. Зміна інтенсивності смуг пропускання в області від 1188—1170 cm^{-1} в шкіряному порошку до 1118—1162 cm^{-1} в пігментному концентраті може бути пов'язана з їх конформаційною чутливістю, а також внеском до інтенсивності поглинання коливань етерних груп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Певне значення для структури досліджуваних продуктів має й утворення нових, переважно карбонільвмісних зв'язків, які дають на ІЧ-спектрах смуги пропускання в області 1900—1700 cm^{-1} .

Таким чином, одержані результати дають можливість припустити хімічну взаємодію АКЕА з шкіряним порошком та хромовим дубителем.

ІЧ-спектроскопічні дослідження плівок, отриманих з сумішей пігментного концентрату з акрилатом, свідчать про взаємодію цих продуктів з карбоксильними групами акрилату МБМ-3 і деякій зміні структурної конформації останнього. На спектрі МБМ-3 (рис. 2) з огляду на складну композиційну сполуку і хімічну будову поліакрилатів, можна виділити такі характеристичні групи смуг. Наявність макромолекулярних метиленових ланок potwierджується асиметричними (2984 cm^{-1}) і симетричними (2840 cm^{-1}) валентними і ножничними (1464 cm^{-1}) коливаннями; валентні (2894 cm^{-1})

і деформаційні (1356 cm^{-1}) коливання характерні для метильної групи. Смуга 998 cm^{-1} неплоских деформаційних коливань зумовлена наявністю ланок $\text{C}-\text{CH}$.

Пропускання, що спостерігається в області 1740 cm^{-1} , характеризує, в основному, валентні коливання зв'язку $\text{C}=\text{O}$, що міститься в складноетерних групах метилакрилату і бутилакрилату. Смуги 1192 cm^{-1} та 1148 cm^{-1} , зумовлені асиметричними і симетричними валентними коливаннями зв'язку $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ так званої «етерної» смуги. Для карбоксильної групи характерні смуги валентних (1752 cm^{-1}) коливань $\text{C}=\text{O}$ і деформаційних (860—780 cm^{-1}) груп OH .

На спектрі продуктів взаємодії МБМ-3 із пігментним концентратом спостерігається низка змін, які виявляються у зміщенні максимумів чи зміні інтенсивності смуг пропускання пептидних, іонізованих карбоксильних, аміних та імінних максимумів та деякій зміні структурної конформації модифікованого поліакрилату. За літературними даними [6], взаємодія акрилових полімерів із колагеном шкіри відбувається внаслідок виникнення вандер-ваальсових сил та водневих зв'язків. У нашому випадку становить інтерес взаємодія акрилату з колагеном шкіри в присутності АКЕА. Виявлено утворення значної кількості водневих зв'язків валентних коливань вільної групи OH карбоксилу (3700—3000 cm^{-1} та 860—780 cm^{-1}), вірогідно, за участю карбоксильних і карбонільних груп МБМ-3 та аміно-, складноетерних, пептидних груп, пігментного концентрату, а також валентні коливання зв'язаної групи OH карбоксилу в області 2700—2500 cm^{-1} . Широка смуга — це результат накладання низки окремих піків, що зумовлені водневими зв'язками різної сили. Ці смуги частково перекриваються смугами CH -груп. На спектрі вихідного акрилату коливання карбонільної групи знаходяться в області 1752 cm^{-1} і виявляються у вигляді досить інтенсивної смуги. У разі додавання пігментного концентрату інтенсивність смуги зменшується, що особливо помітно за концентрації пігментного концентрату в плівці 10%. Також зникають смуги пропускання іонізованої карбоксильної групи (1406 і 1422 cm^{-1}) в МБМ-3 та відбувається зміщення груп NH в смугах Амідів II (з 1580 до 1566 cm^{-1}) і зміна їх інтенсивності в спектрах вихідних продуктів та їх модифікацій.

На основі отриманих даних можна зробити деякі передбачення про зміни, що відбуваються під час модифікації акрилату пігментним концентратом. З огляду на те, що метакрилова кислота, яка входить до складу МБМ-3, є сильнішою щодо активних груп пігментного концентрату, вірогідно, відбувається переорієнтація атома водню карбоксильної групи акрилату з подальшим утворенням синтетичних жирних та природних нафтенонів кислот. Катіони пігментного концентрату можуть приєднуватися до карбоксилат-іону акрилату з подальшим утворенням сольових зв'язків, аналогічних зв'язкам АКЕА.

Таким чином, в результаті досліджень можна зробити припущення, що показаний процес переорієнтації активних груп в акриловій емульсії завдяки активним групам АКЕА, що міститься в пігментному концентраті, може здійснювати пластифікуючий вплив,

що призведе до підвищення міцності акрилового плівкоутворювача.

Інтерпретація смуг, характерних для уретанової групи, значно полегшується наявністю в літературі докладних відомостей про коливальні спектри вторинних амідів [7].

В результаті проведених розрахунків і аналізу спектрів модельних сполук зроблено висновки про те, що зміна інтенсивності уретанових груп дає змогу припустити хімічні перетворення, внаслідок взаємодії активних груп пігментного концентрату та поліуретану, в модифікованих композиціях (рис. 3).

З ІЧ-спектрів поліуретану та пігментного концентрату в області 3700—3000 та 1500—1800 cm^{-1} спостерігаються смуги, які належать до пропускання групи $\text{N}-\text{H}$, збудженої водневим зв'язком та вільних $\text{N}-\text{H}$ груп. На спектрах модифікованих поліуретанів ці смуги зникають, або ж змінюється їхня інтенсивність, ймовірно, внаслідок молекулярних водневих зв'язків між уретановими групами та карбонільними і гідроксильними групами пігментного концентрату.

Як видно із спектрів, утворення водневих зв'язків супроводжується також зміщенням смуги $\text{C}=\text{O}$, що можна використовувати для оцінки участі груп в міжланцюгових водневих зв'язках з пептидними, амініми та імінними групами пігментного концентрату. Смуга поглинання, зумовлена коливаннями карбонільних груп, знаходиться в 1700 cm^{-1} та дублеті 1670—1652 cm^{-1} . В області Амідів II відповідні смуги розташовані у 1570 cm^{-1} .

В спектрах модифікованих поліуретанів спостерігаються зсуви частот валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ в область більших частот, для композицій з 10% поліуретану — 1718, 1664 cm^{-1} , та для композицій з 20% поліуретану — 1728, 1680 cm^{-1} . Для смуг Амідів II для композицій з 10% поліуретану спостерігаються зсуви в область менших частот (1568 cm^{-1}), а для композицій з 20% поліуретану — в область більших частот (1574 cm^{-1}).

Таким чином, методом ІЧ-спектроскопії встановлена природа взаємодії шкіряного порошку з акриловими та поліуретановими плівкоутворювачами в присутності пластифікатору, що може позитивно позначитися на якісних показниках оздоблення спилку завдяки підвищенню фізико-механічних показників, водостійкості покриття та його гігієнічних властивостей.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дорофеев М.М., Изотов Г.Т., Филиппова Н.Б. Использование продуктов на основе коллагена для изготовления искусственной кожи // Кожевенно-обувная пром-сть. — №6. — 1977. — С. 58—60.
2. Оленко Л.М., Данилюкович А.Г. Влияние шкурного порошка на свойства композиционных полимерных материалов // Вісн. КНУТД. — 2005. — №2. — С. 81—86.
3. Липатов Ю.С. Физико-химические процессы на границе раздела в полимерных композициях // Физическая химия полимерных композиций: Сб. научных трудов — К.: Наукова думка. — 1974. — С. 3—17.
4. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. — М.: Мир, 1974. — 444 с.
5. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 216 с.
6. Отделка кож / И.П. Страхов, А.А. Головтеева, Д.А. Куциди, Л.Б. Санкин. Под ред. Проф. И.П. Страхова. — М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. — 360 с.
7. Ватулев В.Н., Лаптий С.В., Керча Ю.Ю. Инфракрасные спектры и структура полиуретанов. — Киев: Наукова думка, 1987. — 188 с.