

17. Koffi-Nevry, R. Assessment of the antifungal activities of poly-hexamethylene-guanidine hydrochloride (PHMGH)-based disinfectant against fungi isolated from papaya (*Carica papaya* L.) fruit [Text] / R. Koffi-Nevry, A. L. Manizan, K. Tano, Y. C. Yue Bi, M. K. Oule, M. Koussemon // African Journal of Microbiology Research. — 2011. — Vol. 5, № 24. — P. 4162–4169. doi:10.5897/ajmr11.608
18. Козарь, О. П. Екологічно-орієнтовані технології застосування природних мінералів у виробництві шкіри [Текст] / О. П. Козарь, О. Р. Мокросоува // Вісник Херсонського національного технічного університету. — 2014. — № 1(48). — С. 128–136.
19. Мокросоува, О. Р. Формування експлуатаційних властивостей шкіряних матеріалів мінеральними наповнювачами [Текст] / О. Р. Мокросоува, С. А. Карван, О. П. Козарь // Вісник Хмельницького національного університету. — 2014. — № 2(211). — С. 82–88.
20. Kozar, O. P. Evaluation of heat resistance of leather for shoe uppers filled with natural minerals [Text] / O. P. Kozar, O. R. Mokrousova, Yu. V. Grechanyk // Proceedings of the 13th Science International Conference «MAC ECO SHOES 2014», 20–21 November 2014. — Poland, Cracow, 2014. — P. 46–50.
21. Козарь, О. П. Оцінка захисних властивостей шкіряних матеріалів, отриманих з використанням екобезпечних мінеральних композицій [Текст] / О. П. Козарь // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2015. — № 5/4(25). — С. 64–69. doi:10.15587/2312-8372.2015.51011

#### АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРЕДПОСЫЛОК БИОПОВРЕЖДЕНИЯ КОЖЕВЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИХ

Проведено аналітичний огляд закономірностей впливу хімічного складу, структури, підготовительних операцій і технологій виробництва кожаних матеріалів на їх мікробіологічну стійкість для прогнозування термінів зберігання, експлуатації, а також розробки способів їх захисту від біоповреджень. Визначено вимоги

к біоцидним препаратам з урахуванням санітарно-гігієнічної безпеки споживача.

**Ключевые слова:** сировина, біоповредження, мікроорганізми, шкіра, взуття, властивості, якість, біоциди.

*Козарь Оксана Петрівна, доктор технічних наук, доцент, завідувач кафедри проектування взуття і механіко-технологічних процесів, Мукачівський державний університет, Україна, e-mail: okozar@mail.ua.*

*Гречаник Юлія Володимирівна, аспірант, кафедра конструювання та технологій виробів із шкіри, Київський національний університет технологій та дизайну, Україна.*

*Петрус Борис Борисович, старший викладач, кафедра проектування взуття і механіко-технологічних процесів, Мукачівський державний університет, Україна.*

*Возняк Богуслав, директор, Інститут шкіряної промисловості, Лодзь, Польща.*

*Козарь Оксана Петровна, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой проектирования обуви и механико-технологических процессов, Мукачевский государственный университет, Украина.*

*Гречаник Юлия Владимировна, аспирант, кафедра конструирования и технологии изделий из кожи, Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина.*

*Петрус Борис Борисович, старший преподаватель, кафедра проектирования обуви и механико-технологических процессов, Мукачевский государственный университет, Украина.*

*Возняк Богуслав, директор, Институт кожевенной промышленности, Лодзь, Польша.*

*Kozar Oksana, Mukachevo State University, Ukraine, e-mail: okozar@mail.ua.*

*Grechanyk Juliia, Kyiv National University of Technology and Design, Ukraine.*

*Petrus Boris, Mukachevo State University, Ukraine.*

*Wozniak Boguslaw, Institute of Leather Industry, Lodz, Poland*

УДК 675.024.4

DOI: 10.15587/2312-8372.2016.65494

**Отрошко В. А.,  
Мережко Н. В.,  
Мокросоува О. Р.**

## ВЗАЄМОДІЯ КОЛАГЕНУ ДЕРМИ З МІНЕРАЛЬНИМИ ТА ПОЛІМЕРНИМИ СПЛУКАМИ

У статті наведено результати ІЧ-спектроскопічних досліджень взаємодії хромованого желатину з активними центрами акрилової емульсії МБМ-3 та модифікованого монтморилоніту. Встановлено зміни оптичних смуг поглинання спектрів досліджуваних зразків з утворенням хімічних зв'язків різної природи, а саме: координаційних, електровалентних, водневих та міжмолекулярних. Доведено доцільність використання полімерних та мінеральних сполук для наповнення напівфабрикату натуральної шкіри.

**Ключові слова:** наповнювальна композиція, взаємодія, ІЧ-спектроскопія, активні групи, хімічний зв'язок, колаген, дерма.

### 1. Вступ

В шкіряній промисловості використовується значна кількість хімічних речовин, особливо на стадіях дублення та наповнювання напівфабрикату. Найчастіше використовуються композиції для наповнювання іноземного походження, що мають значну вартість та не завжди екологічно безпечні. Розробка нових вітчизняних композицій для обробки шкіряного напівфабрикату є пер-

спективним напрямком; в тому числі — використання полімерно-мінеральних композицій для наповнювання, як екологічно чистих та технологічно ефективних сполук.

Для дослідження було обрано метод ІЧ-спектроскопії, що оснований на взаємодії речовини з електромагнітним випромінюванням в інфрачервоній області спектру і пов'язаний зі збудженням валентних та деформаційних коливань в молекулах. Це дає змогу ідентифікувати наявність у досліджуваній речовині окремих

функціональних груп атомів та їх відносний вміст. Таким чином можливо виявити утворення нових зв'язків в структурі натуральної шкіри, що наповнена полімерними та мінеральними сполуками.

Автори статті прогнозують, що наповнені шкіри матимуть поліпшені якісні характеристики (в тому числі і гігієнічні властивості та формостійкість шкіри), що дозволить використовувати їх для виробництва дитячого взуття з натуральної шкіри, якість якого повинна бути на найвищому рівні.

## 2. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

Аналіз існуючих світових науково-дослідних робіт, що направлені на розширення асортименту наповнювальних та додублювальних матеріалів та підвищення екологічності шкіряного виробництва, показав, що актуальним є напрямком використання композицій на основі бентонітових глин [1–7].

Проведений аналіз виявив позитивний вплив на ефективність додублювання-наповнювання хромового напівфабрикату наноконпозиційних матеріалів (далі АКР/ММТ), що включають модифікований монтморилоніт та синтезований в його присутності акриловий сополімер [2]. В результаті обробки напівфабрикату встановлено підвищення виходу дослідних шкір за товщиною, межі міцності при розтягуванні, надриві та продавлюванні шариком, та зменшення еластичного видовження при фіксованому навантаженні. Результати досліджень вказують на суттєві відмінності фізико-механічних показників дослідних і контрольних шкір.

Використання наноконполімеру АКР/ММТ активізує утворення в структурі колагену міцних місткових зв'язків дубильними сполуками хрому, що проявляється в підвищенні температури зварювання зразків шкіри на 17 °С порівняно зі зразками тільки хромового дублення.

В роботі не вказано про можливість координації у внутрішню сферу комплексних сполук хрому ОН-груп бентоніту, що доступні для цих сполук, а також утворення водневих зв'язків між ОН-групами бентоніту і пептидними групами колагену. В цілому, увага авторів, відповідно до механізму взаємодії наноконполімерів, зосереджена тільки на присутності акрилового полімеру і ні як не розкриває ролі та можливості взаємодії бентоніту з колагеном дерми бентоніту. Ймовірно, автори помиляються, враховуючи монтморилоніт в наноконполімері АКР/ММТ інертною складовою, інакше, як пояснити суттєву зміну властивостей шкіри порівняно з використанням тільки системи «АКР+0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>».

Подальші дослідження авторів [3, 4] виявили можливість утворення амідних зв'язків аміногруп білка і карбоксильних груп полімеру, ефірних зв'язків гідроксильних груп білка і карбоксильних груп полімеру, а також водневих зв'язків. Вищевказане було підтверджено авторами [3] результатами дослідження температури зварювання голиного порошку вихідного, дезамінованого, етерифікованого і після дублення.

Заплановані дослідження продовжують експерименти попередніх дослідників, але на конкретних речовинах (МБМ-3 та модифікований монтморилоніт).

З метою оцінки ефективності розроблених полімерно-мінеральних композицій доцільним є встановлення характеру взаємодії між оброблювальними матеріалами

та колагеном, що дозволяє прогнозувати ефективність структурування дерми та раціональність використання створених хімічних композицій у виробництві шкіри.

## 3. Об'єкт, мета та задачі дослідження

Об'єктом даної роботи є ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії колагену дерми з модифікованим монтморилонітом та акриловою емульсією. Предметом досліджень є встановлення зв'язку між колагеном дерми та модифікованим монтморилонітом і акриловою емульсією як складових наповнювальної композиції для обробки шкіряного напівфабрикату.

Метою роботи є дослідження ІЧ-спектроскопічним методом взаємодій колагену дерми з мінеральними та акриловими сполуками.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі задачі:

1. Аналіз літератури з питання дослідження.
2. Приготування лабораторних зразків для дослідження.
3. ІЧ-спектроскопія отриманих зразків.
4. Аналіз отриманих даних в ході дослідження, формулювання висновків.

## 4. Матеріали та методи дослідження взаємодії колагену дерми з полімерними та мінеральними сполуками

Для визначення характеру взаємодії колагену дерми з модифікованим монтморилонітом та акриловою емульсією 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. Враховуючи, що у виробництві шкіри мінеральні та полімерні сполуки ефективно використовуються для наповнювання дубленого сполуками хрому напівфабрикату, для досліджень використовували попередньо хромований желатин (Ж<sub>Cr</sub>). Для цього в 1%- розчин желатину додавали 5,0 % дубильних сполук хрому у перерахунку на оксид хрому.

Для встановлення взаємодії колагену дерми з мінералами дослідні желатинові плівки Ж<sub>Cr</sub> оброблялись гідродисперсією Na-монтморилоніту (ММТ<sub>Na</sub>) у кількості 12 % мінеральної частини від білкової складової. Дисперсію ММТ<sub>Na</sub> отримували після модифікації гідродисперсії бентоніту (концентрація 100 г/л) поліфосфатом натрію з витратою 10 % від маси сухого мінералу.

Для встановлення взаємодії колагену дерми з акриловим полімером дослідні желатинові плівки Ж<sub>Cr</sub> оброблялись акриловою емульсією МБМ-3 у кількості 6 % від білкової складової перерахунку на сухий залишок.

Також желатинові плівки Ж<sub>Cr</sub> оброблялись суміщено мінеральною (ММТ<sub>Na</sub>) та полімерною (МБМ-3) складовою у вищевказаних кількостях для визначення спільного ефекту взаємодії з колагеном дерми.

Метод дослідження: інфрачервона спектроскопія (ІЧ-спектроскопія). Дослідження проводили на сучасному універсальному Фур'є-ІЧ-спектрометрі TEN-SOR-37 (BRUKER, Німеччина). Характер взаємодії досліджуваних систем оцінювали за зникненням, зміщенням та зміною інтенсивності відповідних характе-

ристичних смуг пропускання. Віднесення смуг пропускання в ІЧ-спектрах вихідних речовин та продуктів їх взаємодії проводили відповідно до смуг пропускання характеристичних зв'язків груп атомів.

Математична обробка смуг була проведена за програмою «Band separation» адаптованою до приладу «Spectrum M-80». За критерій правильності розкладу спектру приймали співпадіння контурів розрахованої та експериментальної смуг. Для одержання даних про вклад окремих компонентів в інтегральну інтенсивність смуг було зроблено припущення, що інтегральні коефіцієнти поглинання індивідуальних смуг співпадають [8].

В ході проведення аналізу взаємодії в різних системах на основі отриманих спектрів, було висунуто припущення, що аналіз площі отриманих піків дає можливість більш точно проаналізувати зафіксовані зміни. Пояснюється це тим, що в деяких випадках зміна піків відбувається не лише в вертикальній (іншими словами змінюється частота коливання), а й в горизонтальній площині (у випадку утворення ширших піків). За умови утворення ширших піків, навіть незначна зміна в частоті коливання все одно свідчить про зміну внутрішньої структури речовин, утворення додаткових зв'язків, що особливо важливо виявити в ході проведеного у роботі дослідження. Таким чином, застосовуючи рівняння Гауса для обчислення площі піків, авторами статті було охарактеризовано більш точну картину зафіксованих змін.

### 5. Результати дослідження взаємодії колагену дерми з полімерними та мінеральними сполуками

Для оцінки можливих взаємодій в системі «Ж<sub>Cr</sub> – ММТ<sub>Na</sub> – МБМ-3» важливою є інформація про характеристичні смуги поглинання вхідних речовин, що представлені в табл. 1.

Після обробки желатину сполуками хрому (III) відбуваються деякі зміни характеристичних смуг поглинання, основні з них пов'язані з входженням карбоксильної групи білка у внутрішній комплекс солі хрому та утворенні координаційних зв'язків. В підтвердження цьому інтервал 1200–875 см<sup>-1</sup> поєднує набір: смуга 1161 см<sup>-1</sup> і плече 1084 см<sup>-1</sup> характерні для груп SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, смуги 1200 см<sup>-1</sup> та 1161 см<sup>-1</sup> – для карбоксильної групи, а смуга 922 см<sup>-1</sup> – вказують на маятникові коливання груп NH<sub>2</sub>. Також в області 277–474 см<sup>-1</sup> характерні деформаційні коливання зв'язаних NH-груп (Амід V).

На спектрі МБМ-3 (табл. 1) можна виділити характеристичні групи смуг макромолекулярних метиленових ланок, що підтверджується асиметричними 2956 см<sup>-1</sup> і симетричними 2874 см<sup>-1</sup> валентними і ножничними 1440 см<sup>-1</sup> коливаннями. Деформаційні 1381 см<sup>-1</sup> коливання характерні для метильної групи. Смуга 998 см<sup>-1</sup> неплоских деформаційних коливань обумовлена наявністю ланок C-CH.

Пропускання, що спостерігається, в області 1700 см<sup>-1</sup> характеризує, в основному, валентні коливання зв'язку C=O, що міститься в складнофірних групах метилакрилату і бутилакрилату. Смуги 1196 см<sup>-1</sup> та 1165 см<sup>-1</sup>, обумовлені асиметричними і симетричними валентними коливаннями зв'язку C-O-C так названої «ефірної» смуги. Для карбоксильної групи характерні смуги валентних 1738 см<sup>-1</sup> коливань C=O і деформаційних 1259 см<sup>-1</sup> груп OH.

Згідно з літературними даними [9–12] для ММТ<sub>Na</sub> характерна широка смуга (табл. 1) при 1040 см<sup>-1</sup>, яка відповідає валентним коливанням асиметричних і симетричних Si-O-Si тетрадрів кремнекисневого каркасу та вказує на наявність вільних поверхневих гідроксильних груп мінералу. Інтенсивний дуплет при 467 і 523 см<sup>-1</sup> характерний для діоктаедричних мінералів типу монтморилоніт і вказує на деформаційні коливання зв'язків Me-O. Смуга в інтервалі 798 см<sup>-1</sup> відповідає Si-O-Si коливанням кілець з SiO<sub>4</sub> тетрадрів.

Таблиця 1

Характеристичні смуги поглинання вхідних речовин

№	МБМ-3		ММТ <sub>Na</sub>		Ж <sub>Cr</sub>	
	Група атомів	Частота коливання, см <sup>-1</sup>	Група атомів	Частота коливання, см <sup>-1</sup>	Група атомів	Частота коливання, см <sup>-1</sup>
1	v <sub>ас</sub> CH <sub>3</sub>	2956	vOH <sub>вільні</sub>	3626	vNH vOH, vNH	3404, 3086
2	v <sub>ас</sub> CH <sub>3</sub>	2874	vOH <sub>зв'язані</sub>	3440	v <sub>ас</sub> CH <sub>3</sub> , v <sub>ас</sub> CH <sub>2</sub>	2955, 2878
3	δCH <sub>2</sub>	1381, 1335	v <sub>ас</sub> CH <sub>3</sub>	2854	v <sub>г</sub> CH <sub>2</sub>	2854
4	δCH <sub>2</sub>	1440	δ(H-O-H)	1626	Амід I, vC=O	1636
5	vC=O	1738	Si-O	1091	Амід II, dNH+vCN	1541
6	δOH	1259	v(Si-O-Si)-тетрадри	1040	vC=O, (COO <sup>-</sup> )	1408
					Амід III, dNH+vCN	1335, 1240
7	v <sub>ас</sub> (C-O-C)	1195, 1165	v(Si-O-Si), SiO <sub>4</sub>	798	плече NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , COO <sup>-</sup>	1200
					SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , COO <sup>-</sup>	1161
8	v(C-C)	1119	v(O-Si-O), AlO <sub>4</sub>	781	vCN, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1084
					vC-O, vC=C, S=O	1038
9	v(C-C) v(C-N)	1064	v(Al-OH)	694	vC-O, vC=C, NH	980
10	v(C-CH)	970	δ(O-Si-O), Me-O	523	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	922
					Cr <sup>+3</sup> , δC=O (COO <sup>-</sup> )	609
11	δOH	829, 762, 617	δ(O-Si-O), Me-O	467	Амід V, δNH Cr <sup>+3</sup>	474, 577

Інтенсивна, смуга з піками  $3440\text{--}3626\text{ см}^{-1}$  і смуга  $1626\text{ см}^{-1}$  відносяться до ОН-валентних і деформаційних коливань вільної та зв'язаної води. Смуга в області  $694\text{ см}^{-1}$  характерна для деформаційних коливань структурних гідроксильних груп мінералу, що зв'язані з октаедричними  $\text{Al}^{3+}$  катіонами. Смуги валентних ОН-коливань, які характерні для структурних гідроксильних груп шаруватих силікатів, спостерігаються в області  $3700\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ . Піки  $3626\text{ см}^{-1}$  і  $3440\text{ см}^{-1}$  слід віднести до валентних коливань структурних гідроксильних груп  $\text{Al}^{3+}\text{-OH}$ , що вказує на міжшарові обмінні катіони,

які з'являються після модифікації монтморилоніту поліфосфатом натрію. Слабка смуга з частотою коливання  $1626\text{ см}^{-1}$  характеризує деформаційні коливання Н-О-Н груп. Поглинання в області  $2925$  і  $2954\text{ см}^{-1}$  пов'язані з асиметричними і симетричними валентними СН-коливаннями підтверджує наявність в структурі монтморилоніту молекул модифікатора. В результаті взаємодії функціональних груп желатину з активними центрами Na-монтморилоніту та акрилової емульсії спостерігаються зміни як у високочастотній, так і у низькочастотній зонах хромованого желатину (рис. 1, табл. 2).

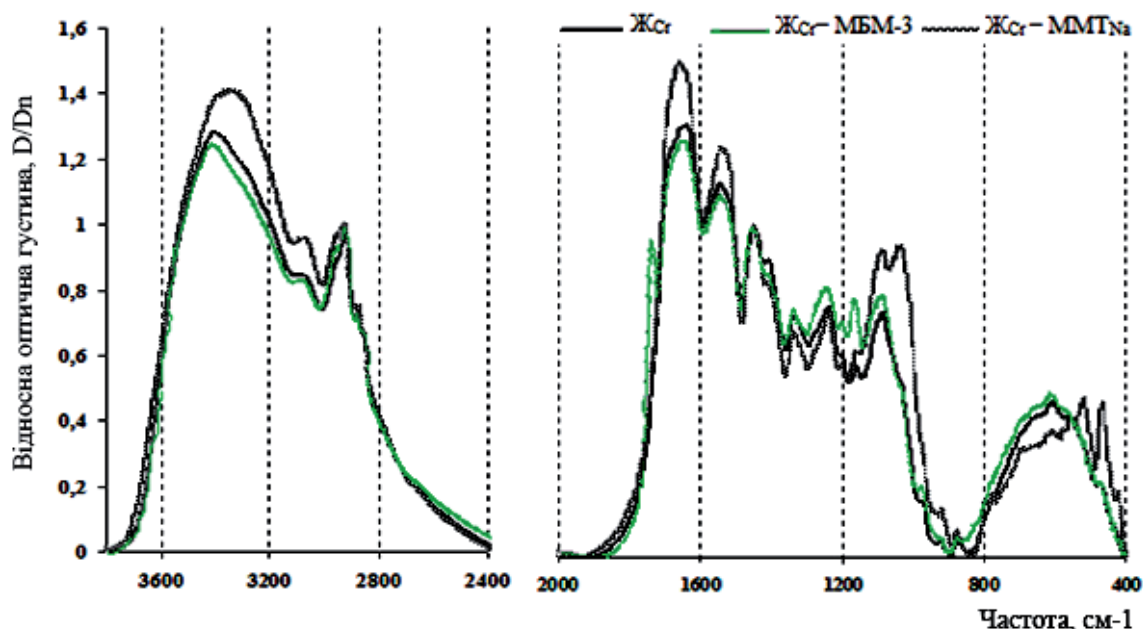


Рис. 1. Відносна оптична густина хромованого желатину та його композицій з МБМ-3 і дисперсією  $\text{MMT}_{\text{Na}}$

Таблиця 2

Зміна відносних оптичних густин у спектрах хромованого желатину та його взаємодії з мінеральною та полімерною складовою

№	Хромований желатин		Відносна оптична густина, $D_s/D_i$			
	Група атомів	Частота коливання, $\text{см}^{-1}$	$\text{Ж}_{\text{Cr}}$	$\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{МБМ-3}$	$\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{ММТ}_{\text{Na}}$	$\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{ММТ}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$
1	$\nu\text{NH } \nu\text{OH}$	3404–3400–3398	1,28	1,24	1,39	1,36
2	$\nu\text{NH } \nu\text{OH}$	3086–3080–3076	0,85	0,83	0,96	0,85
3	$\nu_{\text{ас}}\text{CH}_3$	2955	0,89	0,93	0,97	0,95
4	$\nu_s\text{CH}_2$	2878	0,71	0,73	0,75	0,70
5	$\nu_s\text{CH}_2$	2854	—	—	—	—
6	$\nu\text{C=O}$	1736	—	0,96	—	0,94
7	Амід I, $\nu\text{C=O}$	1636–1639–1656	1,31	1,26	1,5	1,62
8	Амід II, $\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$	1541–1543–1539	1,13	1,1	1,24	1,23
9	$\nu\text{C=O}, (\text{COO}^-)$	1408–1412–1414	0,9	0,85	0,81	0,83
10	Амід III, $\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$	1335	0,73	0,75	0,68	0,63
11	Амід III, $\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$	1240	0,76	0,81	0,76	0,79
12	$\text{NH}_3^+$	1200	плече	0,71	0,58	0,75
13	$\text{SO}_4^{2-}$	1161	0,58	0,78	0,63	0,91
14	$\nu\text{CN}, \text{SO}_4^{2-}$	1084	0,74	0,79	0,93	1,10
15	$\nu(\text{O-Si-O}), \nu(\text{C-C}), \nu(\text{CN})$	1038	плече	—	—	плече
16	$\nu\text{C-O}, \nu\text{C=C}, \nu\text{NH}$	980	0,17	0,21	—	—
17	$\text{NH}_3^+$	922	0,05	—	0,14	—
18	$\delta\text{OH}, \text{Si-O} \dots \text{H-C}$	779	—	—	0,19	0,16



Закінчення табл. 2

№	Хромований желатин		Відносна оптична густина, Ps/Di			
	Група атомів	Частота коливання, см <sup>-1</sup>	Ж <sub>Cr</sub>	Ж <sub>Cr</sub> — МБМ-3	Ж <sub>Cr</sub> — ММТ <sub>Na</sub>	Ж <sub>Cr</sub> — ММТ <sub>Na</sub> — МБМ-3
19	(Si-O) <sub>4</sub> , ν(Al-OH)	696	—	—	0,33	0,28
20	(Si-O) <sub>4</sub> , ν(Al-OH)	661	—	—	0,34	0,28
21	Cr <sup>+3</sup> , δC=O, (COO <sup>-</sup> )	609	0,47	0,49	0,39	0,41
22	Амід V, δNH, Cr <sup>+3</sup>	577	0,43	—	0,38	0,39
23	Амід V, δNH, Cr <sup>+3</sup>	474–469–465	0,22	0,22	0,47	0,47

Виходячи з аналізу ІЧ-спектрів (табл. 2, рис. 1) можна сказати, що для хромованого желатину найбільш характерними є коливання пептидних, гідроксильних, карбонільних груп, катіону NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, іонізованої карбоксильної групи та сульфат-іону.

На спектрах продукту взаємодії хромованого желатину з МБМ-3 (рис. 1) спостерігається ряд змін, які виявляються у зміщенні максимумів чи зміні інтенсивності смуг пропускання пептидних, іонізованих карбоксильних, аміних та іменних максимумів та деякій зміні структурної конформації хромованого желатину.

Як видно з табл. 2, обробка хромованого желатину ММТ<sub>Na</sub> призводить до перерозподілу та суттєвих змін функціональних груп, як в високочастотній області спектру, так і в області низьких частот, за рахунок, в основному, водневих зв'язків. Про це свідчить зміщення ширини смуги NH зв'язаних валентних груп на 10 см<sup>-1</sup> та збільшення її відносної оптичної густини та зміщення валентних коливань карбоксильної групи Амиду I на 20 см<sup>-1</sup> в високочастотну область. Поява піків 779 см<sup>-1</sup>, 696 см<sup>-1</sup> і 661 см<sup>-1</sup>, можливо свідчить про утворення водневих зв'язків типу Si-O...H-N з NH-групами білка.

В низькочастотній області спектрів при частотах 676–462 см<sup>-1</sup>, які відносять до смуг поглинання хромового комплексу (Cr<sup>+3</sup>), деформаційних аміногруп (δNH) та карбоксилат-іону (COO<sup>-</sup>), можливе утворення координаційних зв'язків між карбоксилат-іонами структури желатину і солями хрому і електровалентні зв'язки за участю заряджених центрів ММТ<sub>Na</sub> і заряджених активних груп протеїну. Взаємодія протеїнових продуктів, в структурі яких знаходяться негативно заряджені карбоксильні і позитивно заряджені аміногрупи, з катіонними хромовими комплексами з утворенням координаційних зв'язків також підтверджується висновками інших досліджувачів [13].

Виходячи з аналізу порівняння відносних густин спектрів поглинання (табл. 2, рис. 1) в області 2955 см<sup>-1</sup> та 800–500 см<sup>-1</sup>, найбільш вірогідним, є утворення водневих зв'язків між функціональними групами хромованого желатину та ММТ<sub>Na</sub> типу Si-O...H-C з СН-групами білка.

В результаті суміщеної взаємодії функціональних груп желатину з активними центрами ММТ<sub>Na</sub> та акрилової емульсії спостерігаються зміни низькочастотної зони желатину (табл. 2, рис. 1) в інтервалі частот 1202–465 см<sup>-1</sup>, які характеризують адсорбційні смуги монтморилоніту. Як видно з табл. 2 в інтервалі частот деформаційних коливань OH-груп (1660 см<sup>-1</sup>), валентних коливань CN та SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1092 см<sup>-1</sup>) спостерігається збільшення оптичної густини смуг для системи «Ж<sub>Cr</sub> — ММТ<sub>Na</sub> — МБМ-3», що може характеризувати послідовну взаємодію функціональних груп акрилової емульсії МБМ-3 з активними центрами ММТ<sub>Na</sub> та подальше

утворення електровалентних зв'язків між зарядженою поверхнею мінералу і зарядженими активними групами білкової речовини.

Також виявлено зміни і у високочастотній зоні спектру хромованого желатину після взаємодії з активними центрами ММТ<sub>Na</sub> та акрилової емульсії. Зафіксовано утворення значної кількості водневих зв'язків валентних коливань вільної групи OH карбоксиду (3500–3000 см<sup>-1</sup> та 1736–1541 см<sup>-1</sup>), вірогідно, за участю карбоксильних і карбонільних груп МБМ-3 та аміно-, складноефірних, пептидних груп, іонізованих груп COO<sup>-</sup> та NH<sub>3</sub><sup>+</sup> хромованого желатину. Ці смуги частково перекриваються смугами СН груп. На спектрі вихідного МБМ-3 коливання карбонільної групи знаходяться в області 1736 см<sup>-1</sup> і проявляються у вигляді досить інтенсивної смуги. Також зникає смуга поглинання іонізованої карбоксильної групи 1408 см<sup>-1</sup> та відбувається зміщення катіону NH<sub>3</sub><sup>+</sup> (з 1200 см<sup>-1</sup> до 1202–1198 см<sup>-1</sup>) та зміна його інтенсивності в спектрах вихідних продуктів та їх модифікацій.

Зростання оптичної густини піку при частоті 1198, 1084 та поява піку при 1047 см<sup>-1</sup> обумовлює зазначений вище вплив кремнійкисневих структур, як результат утворення водневих зв'язків O-C-O та CH<sub>2</sub>-груп білка з поверхневими гідроксильними групами монтморилоніту типу Si-O...H-C та Si-O-H...O-C, на що вказує зменшення інтенсивності піку 1335 см<sup>-1</sup> Амиду III та зникнення піку валентних симетричних CH<sub>2</sub>-груп при 2854 см<sup>-1</sup>. Також збільшення оптичної густини смуг поглинання 1163 см<sup>-1</sup>, поява піку 696 см<sup>-1</sup>, збільшення інтенсивності смуги 3340–3360 см<sup>-1</sup>, зміщення її на 20 см<sup>-1</sup>, поява піків 524 см<sup>-1</sup> і 543 см<sup>-1</sup>, свідчить про утворення в системі «Ж<sub>Cr</sub> — ММТ<sub>Na</sub> — МБМ-3» водневих зв'язків типу Si-O...H-N з NH-групами білка.

В області поглинання для системи «Ж<sub>Cr</sub> — ММТ<sub>Na</sub> — МБМ-3» з появою піку 1408 см<sup>-1</sup> можна припустити ймовірну взаємодію COO<sup>-</sup> іону желатину з катіонами поверхні бокових граней мінералу в вигляді координаційних зв'язків. Також зв'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 при піку 1084 см<sup>-1</sup>, а також зміщення піку при частоті 3340–3360 см<sup>-1</sup> в результаті взаємодії хромованого желатину з ММТ<sub>Na</sub> на 40–60 см<sup>-1</sup>.

Координовані у внутрішню координаційну сферу групи C=O можуть утворювати координаційні (донорно-акцепторні) зв'язки з іонами Cr<sup>+3</sup>, а вивільнені сульфогрупи — взаємодіяти з водневими функціональними групами хромованого желатину з утворенням водневих зв'язків. Про це свідчить істотне збільшення інтенсив-

ності частоти коливання C=O-груп при 1660  $\text{cm}^{-1}$ . Перебуваючи у внутрішній сфері хромового комплексу іон  $\text{SO}_4^{2-}$  може утворювати електровалентні зв'язки з  $\text{MMT}_{\text{Na}}$ .

Виходячи з аналізу порівняння відносних густин спектрів поглинання в області 2854  $\text{cm}^{-1}$  та 700–460  $\text{cm}^{-1}$ , найбільш вірогідним, на погляд авторів статті, є утворення водневих зв'язків між функціональними групами хромованого желатину та  $\text{MMT}_{\text{Na}}$  в системі « $\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{MMT}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$ » типу Si-O...H-C з CN-групами білка та Si-O...H-N з NH-групами білка. Збільшення оптичної густини смуг поглинання 609–465  $\text{cm}^{-1}$ , а також поява піків 543–524  $\text{cm}^{-1}$ , можливо свідчить про утворення таких зв'язків.

Обчислення площ піків відносних характеристичних смуг поглинання за рівнянням Гауса [14] дозволив більш аргументовано виявити зміни, що відбулися після взаємодії хромованого желатину з мінеральною та полімерною складовими (табл. 3).

Таблиця 3

Площа піків відносних смуг поглинання за рівнянням Гауса

№	Група атомів	Частота коливання, $\text{cm}^{-1}$	Відносна густина, $\text{Ds}/\text{D}_i$	
			$\text{Ж}_{\text{Cr}}$	$\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{MMT}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$
1	$\nu\text{OH}$	3500–3523–3521	112,0	36,3
2	$\nu\text{NH } \nu\text{OH}$	3328–3343–3357	229,4	306,3
3	$\nu\text{C}=\text{O}$	1738–1741	—	9,5
4	$\delta(\text{H}-\text{O}-\text{H})$	1659–1661–1660	102,3	153,6
5	Амід II, $\delta\text{NH} + \nu\text{CN}$	1539–1538–1538	32,0	44,7
6	$\text{SO}_4^{2-}$	1160–1163–1163	1,3	5,6
7	$\nu\text{CN}, \text{SO}_4^{2-}$	1084–1098–1092	33,1	44,8
8	$\nu\text{C}-\text{O}, (\text{R}_2\text{SiO})_3, \text{S}=\text{O}$	1026–1035–1028	7,6	35,3
9	$\nu\text{C}-\text{O}, \nu\text{C}=\text{C}, \nu\text{NH}$	973–917–971	1,5	1,4
10	Si-O...H-C	786	—	—
11	Si-O...H-C	721–787	—	3,0
12	$\text{Cr}^{+3}, (\text{COO}^-), \delta\text{NH}$	659–676	56,3	45,9
13	Si-O...H-C, $\delta\text{C}=\text{O}$	582–589	—	23,9
14	Si-O...H-N	540–522–529	41,6	23,9
15	Амід V, $\delta\text{NH}, \text{Cr}^{+3}$	458–464–462	1,6	20,5

В високочастотній області спектру 3500–3521  $\text{cm}^{-1}$  чітко відокремився пік (табл. 3, рис. 1), при цьому за висотою порівняльні смуги майже не змінюються, а їх площі зменшилися в 3 рази для системи « $\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{MMT}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$ » в порівнянні з вихідним хромованим желатином. В області смуг 3328–3357  $\text{cm}^{-1}$  спостерігається зсув піків в низькочастотну область та підвищення оптичної густини зв'язків на майже 80 відносних одиниць. Такий ефект вказує на перерозподіл та утворення нових водневих зв'язків  $\text{MMT}_{\text{Na}}$  з NH та CN-групами білка типу Si-O...H-N та Si-O...H-C. Також можливе утворення водневих зв'язків за участю водневих та пептидних груп желатину та карбоксильних і карбонільних груп МБМ-3.

Більший за площею пік C=O валентних коливань при 1738  $\text{cm}^{-1}$  в системі « $\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{MMT}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$ » (табл. 3, рис. 1) є підтвердженням утворення водневих зв'язків

між  $\text{CH}_2$ -групами МБМ-3 з одновалентними катіонами в обмінному комплексі. Частина молекул МБМ-3 вступає в специфічну взаємодію з обмінними катіонами мінералу і одночасно утворює водневі зв'язки з аміногрупами желатину.

Як видно з табл. 3 в інтервалі частот деформаційних коливань OH-груп (1659  $\text{cm}^{-1}$ ), валентних коливань CN та  $\text{SO}_4^{2-}$  (1092  $\text{cm}^{-1}$ ) спостерігається збільшення оптичної густини смуг наповнювальної композиції обох варіантів, але це збільшення більш виражене знову ж таки в послідовності змішування компонентів системи « $\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{MMT}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$ », що може характеризувати взаємодію функціональних груп акрилової емульсії МБМ-3 з активними центрами  $\text{MMT}_{\text{Na}}$  та подальшого утворення електровалентних зв'язків між зарядженою поверхнею мінералу і зарядженими активними групами білкової речовини.

В низькочастотній області спектрів при частотах (табл. 3, рис. 1) 676–462  $\text{cm}^{-1}$ , які відносять до смуг поглинання хромового комплексу ( $\text{Cr}^{+3}$ ), деформаційних аміногруп ( $\delta\text{NH}$ ) та карбоксилат-іону ( $\text{COO}^-$ ) для системи « $\text{Ж}_{\text{Cr}} - \text{MMT}_{\text{Na}} - \text{МБМ-3}$ » площа піку зменшена та зміщена в високочастотну область на 17  $\text{cm}^{-1}$ , а площа піку при частоті 458–464–462  $\text{cm}^{-1}$  збільшена більше як в 12 разів.

## 6. Обговорення дослідження взаємодії колагену дерми з полімерними та мінеральними сполуками

Проведені дослідження підтвердили, що наповнення напівфабрикату натуральної шкіри полімерними та мінеральними сполуками додатково структурує колаген шкіри та забезпечує створення більш стабільної внутрішньої структури, що гарантує покращення якісних характеристик готової натуральної шкіри та виробів з неї.

Виходячи з результатів ІЧ-спектроскопічних досліджень, автори статті вважають вірогідним також, утворення значної кількості водневих зв'язків між поверхневими гідроксильними групами бентоніту, карбоксильними та азотвмісними групами желатину і карбоксильними групами акрилату. Крім цього, можливе також утворення зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса [15], обумовлених дисперсійним ефектом.

Результати дослідження дають підстави використання полімерних та мінеральних сполук (а саме: модифікованого монтморилоніту та акрилової емульсії МБМ-3) для наповнення напівфабрикату натуральної шкіри з метою отримання більш якісної готової шкіри. Користь від отриманих результатів полягає в тому, що готові натуральні шкіри наповнені розробленою композицією можна успішно використовувати у виробництві різних товарів зі шкіри, наприклад, взуття. В майбутньому планується виготовлення пробної партії натуральної шкіри, на стадії наповнення якої буде використано розроблену композицію, для дослідження показників якості та порівняння їх з показниками шкір, що виготовленні за стандартною технологією.

## 7. Висновки

У результаті проведених досліджень:

1. Аналіз літератури з теми дослідження показав, що існують наукові роботи, що проводились в даному

напрямку, але використання акрилової емульсії МБМ-3 та модифікованого монтморилоніту в комплексі не досліджувалось.

2. Отримано ІЧ-спектри досліджуваних зразків.

3. Виявлено утворення додаткових зв'язків в структурі колагену дерми в результаті аналізу отриманих спектрів.

4. Зафіксовано підтвердження доцільності використання полімерних та мінеральних сполук для наповнення напівфабрикату натуральної шкіри.

Проаналізувавши результати ІЧ-спектроскопічних досліджень, автори статті вважають, що мінеральні та полімерні сполуки можуть суттєво змінювати структуру хромованого напівфабрикату за рахунок утворення зв'язків різної природи, а саме: координаційних, електровалентних, водневих та зв'язків за рахунок сил Ван-дер-Ваальса. Найбільш вірогідним є утворення нових водневих зв'язків типу Si-O...H-N та Si-O...H-C між активними центрами модифікованого монтморилоніту та NH- та СН-групами білка. В разі застосування акрилових полімерів взаємодія з хромованим желатином відбувається за участю карбоксильних і карбонільних груп МБМ-3 та аміно-, складнофірних, пептидних груп, іонізованих груп COO<sup>-</sup> та NH<sub>3</sub><sup>+</sup> хромованого желатину.

Така взаємодія сприятиме ефективному структуруванню колагенової структури дерми в наступних технологічних процесах та підвищенню експлуатаційних властивостей шкіри.

#### Література

- Chen, Y. Nanotechnologies for leather manufacturing: A review [Text] / Y. Chen, F. Shi, B. Shi // Journal-American Leather Chemists Association. — 2011. — Vol. 106, № 8. — P. 261–273.
- Bao, Y. Preparation of acrylic resin/montmorillonite nanocomposite for leather tanning agent [Text] / Y. Bao, J. Ma, Y.-L. Wang // Journal-American Leather Chemists Association. — 2009. — Vol. 104, № 10. — P. 352–358.
- Bao, Y. Tanning mechanism of vinyl polymer/montmorillonite nanocomposite tannage [Text] / Y. Bao, Y. Zongsui, J. Ma // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. — 2007. — Vol. 91. — P. 162–167.
- Ma, J. Preparation and application of vinyl polymer MMT nano tanning agent [Text] / J. Ma, Y. Chu, G. Dangge, D. J. LV Bin // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. — 2005. — Vol. 89, № 5. — P. 181–185.
- Zhao, Y. T. Chinese developments in chrome-free and low-chrome tanning materials [Text] / Y. T. Zhao, X.-C. Wang // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. — 2007. — Vol. 91, № 6. — P. 246–251.
- Zhang, X. Nanocomposites of acrylate-organsilicon resin/layered silicate for leather finishing [Text] / X. Zhang, Q. Liu, W. Zhang // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. — 2006. — Vol. 90, № 6. — P. 250–254.
- Ma, J. The preparation and application of a montmorillonite-based nanocomposite in leather making [Text] / J. Ma, X. Chen, Y. Chu et al. // Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. — 2003. — Vol. 87, № 4. — P. 131–134.
- Козлова, Т. В. Зависимость спектральных характеристик ИК-полос поглощения уретановой группы от содержания жесткого блока в линейных полиэфируретанах [Текст] / Т. В. Козлова, С. В. Вдовина, В. В. Жарков // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 1991. — Т. 33, № 4. — С. 831–837.
- Лазарев, А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов [Текст] / А. Н. Лазарев. — Л.: Наука, 1968. — 345 с.
- Ogawa, M. Preparation of Inorganic-Organic Nanocomposites through Intercalation of Organoammonium Ions into Layered Silicates [Text] / M. Ogawa, K. Kuroda // Bulletin of the Chemical Society of Japan. — 1997. — Vol. 70, № 11. — P. 2593–2618. doi:10.1246/bcsj.70.2593
- Евсикова, О. В. Синтез, набухание и адсорбционные свойства композитов на основе полиакриламидного геля и бентонита натрия [Текст] / О. В. Евсикова, С. Г. Стародубцев, А. Р. Хохлов // Высокомолекулярные соединения. Серия А. — 2002. — Т. 44, № 5. — С. 802–808.
- Страхов, И. П. Отделка кож [Текст] / И. П. Страхов, А. А. Головтеева, Д. А. Куциди, Л. Б. Санкин; под ред. И. П. Страхова. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. — 360 с.
- Михайлов, А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления [Текст] / А. Н. Михайлов. — М.: Гизлегпром, 1953. — 794 с.
- Gauss [Electronic resource] // OriginLab Corporation. — Available at: \www/URL: http://www.originlab.com/doc/LabTalk/ref/Gauss-func
- Тарасевич, Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах [Текст] / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. — К.: Наукова думка, 1975. — 351 с.

#### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОЛЛАГЕНА ДЕРМИ С МИНЕРАЛЬНЫМИ И ПОЛИМЕРНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

В статье приведены результаты ИК-спектроскопических исследований взаимодействия хромованного желатина с активными центрами акриловой эмульсии МБМ-3 и модифицированного монтмориллонита. Установлено изменения оптических полос поглощения спектров исследуемых образцов с образованием химических связей различной природы, а именно: координационных, электровалентных, водородных и межмолекулярных. Доказана целесообразность использования полимерных и минеральных соединений для наполнения полуфабриката натуральной кожи.

**Ключевые слова:** наполнительная композиция, взаимодействие, ИК-спектроскопия, активные группы, химическая связь, коллаген, дерма.

**Отрошко Валентина Анатоліївна**, аспірант, кафедра товарознавства, експертизи, митної справи та торгівлі, Чернігівський національний технологічний університет, Україна, e-mail: valentinaotroshko@gmail.com.

**Мережко Ніна Василівна**, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів, Київський національний торговельно-економічний університет, Україна.

**Мокроусова Олена Романівна**, доктор технічних наук, професор, кафедра товарознавства та експертизи непродовольчих товарів, Київський національний торговельно-економічний університет, Україна.

**Отрошко Валентина Анатольевна**, аспирант, кафедра товароведения, экспертизы, таможенного дела и торговли, Черниговский национальный технологический университет, Украина.

**Мережко Нина Васильевна**, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой товароведения и экспертизы непродовольственных товаров, Киевский национальный торговельно-экономический университет, Украина.

**Мокроусова Елена Романовна**, доктор технических наук, профессор, кафедра товароведения и экспертизы непродовольственных товаров, Киевский национальный торговельно-экономический университет, Украина.

**Otroshko Valentyna**, Chernihiv National University of Technology, Ukraine, e-mail: valentinaotroshko@gmail.com.

**Merezhko Nina**, Kyiv National University of Trade and Economics, Ukraine.

**Mokrousova Olena**, Kyiv National University of Trade and Economics, Ukraine