

**Е. Є. КАСЬЯН**, д-р техн. наук, зав. кафедри технології шкіри та хутра,  
**В. І. ЛІЩУК**, д-р техн. наук, професор,  
**В. А. ДОЛГІХ**, канд. техн. наук, доцент  
 (Київський національний університет технологій та дизайну)

## Механізм взаємодії модифікованих полімерів з дермою в процесі оздоблення шкіри

*В статті приведені результати ІК-спектральних досліджень міжмолекулярних взаємодій між адгезійним полімерним покриттям і шкірою. Показано, що в процесі відделки кож модифікованими полімерними композиціями утворюються численні хімічні зв'язки між реакційноспособними функціональними групами поверхнього шару шкіри та активними групами модифікованих полімерів.*

**Ключові слова:** механізм взаємодії, спектральні дослідження, модифіковані полімери, кожа.

*Results of infrared spectroscopy researches of intermolecular interactions between the adhesive polymeric covering and leather are presented. It is shown, that numerous chemical bonds between reactive functional groups of obverse bed of a leather and active groups of the modified polymers.*

**Keywords:** mechanism of interacting, infrared spectroscopy researches, modified polymers, leather.

Якість покриття на шкірі, а особливо ті її складові, що визначають надійність та довговічність експлуатації шкіряних виробів, стійкість покриття проти різноманітних механічних і температурних впливів, багато в чому визначаються характером й інтенсивністю взаємодії між полімерним плівкоутворювачем і структурними елементами дерми. Зрозуміло, що за наявності в структурі дерми значної кількості реакційноздатних груп, привнесених під час виконання дубильних та післядубильних процесів, ефективність взаємодії залежатиме від природи й структури полімерних оздоблювальних матеріалів.

Звичайно, найбільшою здатністю до взаємодії наділені полімери, що вміщують значну кількість активних функціональних груп (наприклад, поліуретани, їхні похідні та співполімери). Використання для структурно-хімічної модифікації полімерів хімічних речовин із набором різноманітних функціональних груп збільшує вірогідність утворення такої взаємодії.

Полімери й полімерні композиції з адгезійними властивостями, до яких належать структурно забарвлені поліуретани (СЗП) [2, 3] та модифіковані акрилові (МАК) й акрилоуретанові композиції (МАУК) [4], характеризуються наявністю в структурі численних функціональних груп і різноманітних типів хімічних зв'язків [5-7], що відкриває широкі можливості для різної за хімічною природою та силою міжмолекулярної взаємодії.

### Постановка завдання

Для визначення механізму міжмолекулярних взаємодій між адгезійним полімерним покриттям, сформованим на основі модифікованих полімерів і полімерних композицій, та дермою шкіри проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження відповідних полімерних матеріалів та модельного препарату.

### Об'єкти та методи дослідження

Об'єктами дослідження є полімерні плівки, отримані з модифікованих плівкоутворювачів, розчину модельного препарату хромованого желатину (ХЖ) та продуктів їхньої взаємодії. Для дослідження вибрано структурно забарвлені поліуретани з вмістом барвника 1, 5, 10 % та модифіковані акрилові й акрилоуретанові композиції.

Хромовані желатинові плівки отримували з 5 %-го розчину желатину, обробленого основним сульфатом хрому (III) у кількості 12 % (у перерахунку на оксид хрому) від маси сухого білка протягом 3 год за температури 18...20 °С. Така кількість солі хрому відповідає традиційній витраті хромового дубителя під час дублення в кількості 1,8 % (у перерахунку на оксид хрому) від маси зеленої голени.

Для ІЧ-спектроскопічних досліджень вибрано модифіковані полімерні композиції, отримані за використання барвників з різноманітними функціональними групами: барвахрому коричневого Ж (БКЖ) та аніонного темно-зеленого (АТЗ) [4, 5]. Дисперсії полімерів з різним вмістом у їхньому складі барвникової складової вводили у розчин хромованого желатину в кількості 20 % (у перерахунку на сухі залишки продуктів) за температури 18...20 °С.

ІЧ-спектроскопічні дослідження провадили на спектрофотометрі SPECTRUM 1000 фірми «PERKIN ELMER» в межах 4000-400 см<sup>-1</sup>. Характер і ефективність взаємодії модифікованих полімерів з хромованим желатином оцінювали за зміщенням та зміною інтенсивності оптичної густини відповідних характеристичних смуг поглинання функціональних груп, користуючись методом внутрішнього стандарту і даними авторів [8-10].

### Виклад основного матеріалу

На спектрах продуктів взаємодії СЗП і ХЖ спостерігається істотне збільшення оптичних густин смуг поглинання у високочастотній області коливань (насамперед, в інтервалах 3200...3400 см<sup>-1</sup> і 3400...3600 см<sup>-1</sup>, що характеризують валентні коливання асоційованих груп NH і OH). Підвищення вмісту барвникової складової у полімерному ланцюгу СЗП та числа активних груп у його структурі призводить до помітного зростання оптичних густин поглинання у продуктах взаємодії ХЖ-СЗП (див. рис. 1).

Окрім того, максимуми оптичних густин у спектрах продуктів взаємодії зміщуються у високочастотну область щодо спектрів ХЖ і СЗП. Це може свідчити про утворення водневих зв'язків за участю груп гідроксильних та аміногруп желатину та СЗП.

У низькочастотній області спектрів найбільш характерними є амідні смуги поглинання, особливо Амід I і III. На спектрах усіх продуктів взаємодії знижується інтенсивність смуги 1730 см<sup>-1</sup> (Амід I у СЗП), вона зміщується до 1750 см<sup>-1</sup> і оптична густина її помітно зменшується. Спостерігаються також зміни смуг Амід III, що характеризують активність NH-груп у СЗП. Смуги Амід III зміщуються з 1265 см<sup>-1</sup> у хромованому желатині та 1245 см<sup>-1</sup> в СЗП до 1260 см<sup>-1</sup> в продуктах взаємодії ХЖ-СЗП. Оптична густина цих смуг помітно зменшується, що свідчить про вірогідну взаємодію NH-груп.

Зміщення смуги Амід II з 1540 см<sup>-1</sup> до 1560 см<sup>-1</sup> та зменшення її оптичної густини також може свідчити про аналогічні перетворення в структурі СЗП, у ході яких провідну роль відіграють амідні групи СЗП, незважаючи на невеликий (близько 20 %) вміст СЗП у продуктах взаємодії.

В інтервалі 1000...1200 см<sup>-1</sup> спостерігаються інтенсивні коливання простої ефірної групи СЗП та сульфогруп хромованого желатину. У продуктах взаємодії ХЖ-СЗП відбувається помітне зростання оптичної густини ефірних смуг 1140 см<sup>-1</sup>, їх розширення і зміщення піків до 1125...1130 см<sup>-1</sup>. Зростання оптичних густин смуг 1105 см<sup>-1</sup> і 980 см<sup>-1</sup> також доводить здатність простих ефірних груп до взаємодії. Характерні плечі 1150...1170 см<sup>-1</sup> і 1060...1080 см<sup>-1</sup>, що слабо виявляються на спектрах ХЖ і практично відсутні на спектрах чистих СЗП, можуть свідчити про активізацію коливань сульфогруп у продуктах взаємодії.

Наявність у структурі СЗП барвникової складової АТЗ інтенсивніше впливає на зміну оптичних густин продуктів взаємодії ХЖ-СЗП, порівняно зі складовою БКЖ [11]. Це пояснюється наявністю в структурі барвника АТЗ більшого числа функціональних груп, здатних до прояву взаємодії (трьох OH-груп, двох SO<sub>3</sub>Na, груп NH<sub>2</sub>, NH, NO<sub>2</sub>), ніж у складі БКЖ, що містить групи OH, COOH, NH та SO<sub>3</sub>Na. Цілком логічно, що збільшення вмісту барвникової складової в структурі СЗП сприяє зростанню числа активних центрів взаємодії, що, відповідно, характеризується зміною оптичної густини характеристичних смуг на спектрах продуктів взаємодії ХЖ-СЗП.

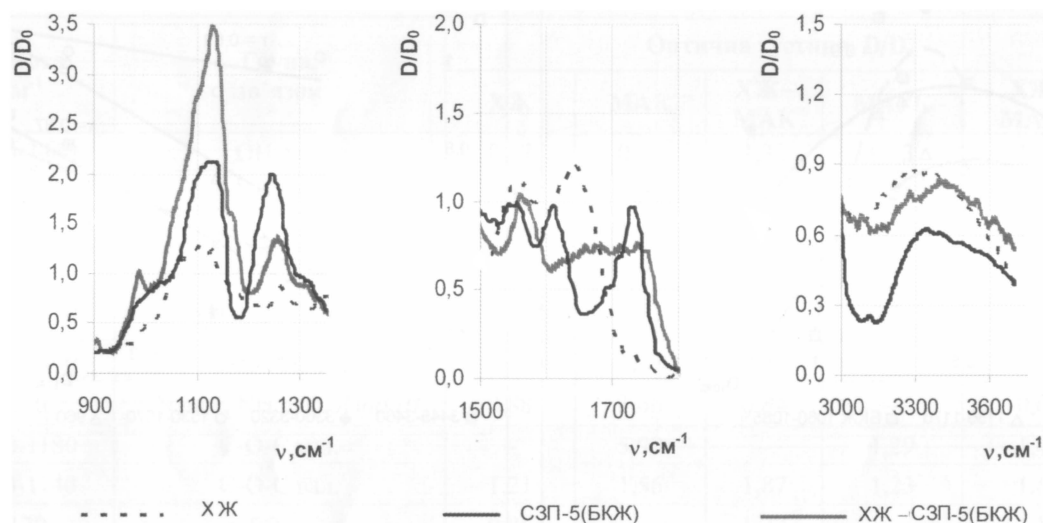


Рис. 1 – Фрагменти ІЧ-спектрів в області характеристичних груп хромованого желатину ХЖ, СЗП-5(БЖ) та продукту взаємодії ХЖ СЗП-5(БЖ)

Отже, аналізуючи зміни на спектрах продуктів ХЖ–СЗП, порівняно зі спектрами чистих ХЖ і СЗП, а також враховуючи структурні особливості будови макромолекул ХЖ і СЗП та реакційну здатність їхніх функціональних груп, слід висловити певні припущення про ймовірні перетворення в структурі хромованого желатину і СЗП та про механізм можливої взаємодії компонентів досліджуваної полімерної системи.

1. Водневі зв'язки типу  $C=O \dots H-N$  можуть утворюватися завдяки взаємодії незв'язаних карбонільних груп СЗП з  $NH$ -групами желатину, що підтверджується збільшенням оптичної густини смуг  $960 \text{ cm}^{-1}$  і  $3200 \dots 3400 \text{ cm}^{-1}$ , характерних для зв'язаних  $NH$ -груп (див. рис. 1). Карбонільні групи, що містяться у хромованому желатині, здатні аналогічно взаємодіяти з  $NH$ -групами полімеру СЗП, про що свідчить зменшення оптичної густини смуги  $1610 \dots 1620 \text{ cm}^{-1}$  у продукті взаємодії ХЖ–СЗП. Вільні карбоніли СЗП здатні також утворювати водневі зв'язки типу  $C=O \dots H-O$  внаслідок взаємодії з гідроксильними групами хромового комплексу та колагенової структури дерми.

Водневі зв'язки типу  $N-H \dots O-H$  можуть виникати у результаті взаємодії гідроксильних і карбоксильних груп СЗП, привнесеними у його структуру азобарвниками, з іміногрупами хромованого желатину. Така взаємодія підтверджується збільшенням оптичної густини характеристичних смуг поглинання  $3200 \dots 3400 \text{ cm}^{-1}$  і  $3400 \dots 3600 \text{ cm}^{-1}$ .

Характерно, що зміна інтенсивності карбонільної групи взаємопов'язана зі зміною інтенсивності  $NH$ -групи, причому існує також взаємозв'язок між самими характеристичними смугами  $3300 \dots 3320$  і  $960 \text{ cm}^{-1}$ , що вказують на зв'язані  $NH$ -групи СЗП, та  $1310 \dots 1350 \text{ cm}^{-1}$ , які характеризують зв'язок  $R-NH-R'$  у полімерному ланцюгу. Спостерігається також тісний взаємозв'язок зміни оптичної густини наступної пари смуг  $1730 \dots 1740$  і  $1310 \dots 1350 \text{ cm}^{-1}$ , характерних, відповідно, для незв'язаних карбонільних груп та  $CN$  і  $NH$  груп, зменшення інтенсивності яких свідчить також про утворення амідних зв'язків. Дана закономірність зміни оптичної густини характеристичних смуг аналогічна для усього загального ряду спектрів, при цьому лише дещо зменшується достовірність залежності.

2. Координаційні зв'язки груп  $C=O$  з іонами  $Cr^{3+}$  можуть утворюватися внаслідок упродовження незв'язаних карбонільних груп забарвлених поліуретанів у внутрішню координаційну сферу

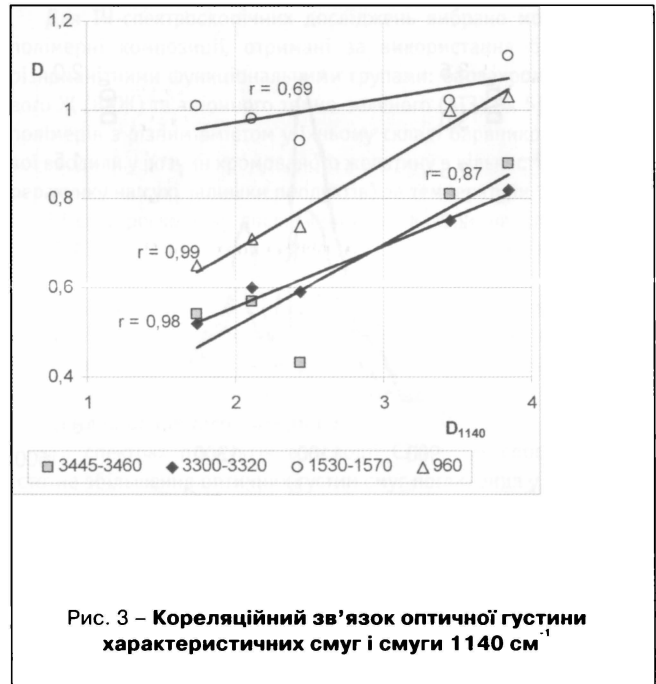
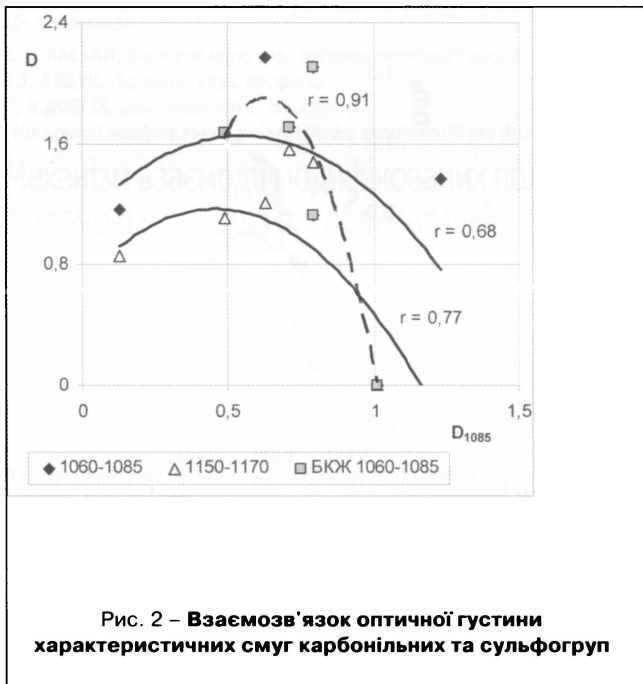
хромового комплексу замість сульфогруп, витісняючи останні, про що свідчить значне збільшення оптичної густини смуг поглинання  $1060 \dots 1085 \text{ cm}^{-1}$  та  $1150 \dots 1170 \text{ cm}^{-1}$ , характерних для сульфогруп. Вивільнені при цьому сульфогрупи здатні утворювати водневі зв'язки з водневмісними функціональними групами хромованого желатину.

Зменшення інтенсивності смуги  $1740 \text{ cm}^{-1}$ , що характеризує незв'язані карбоніли СЗП, взаємозв'язана із зростанням інтенсивності смуг, що обумовлюють коливання сульфогруп, як для ряду БЖЖ, так і для всього ряду спектрів (див. рис. 2). Це підтверджує висловлені припущення про координування вільних карбонільних груп у внутрішню координаційну сферу хромового комплексу.

3. Прості ефірні групи  $C-O-C$ –СЗП можуть взаємодіяти з гідроксильними та аміногрупами колагенової структури дерми з утворенням водневих зв'язків типу  $C-O \dots H-O$  або  $C-O \dots H-N$ , на що вказує зростання оптичної густини смуг в інтервалах  $3400 \dots 3600$ ,  $3200 \dots 3400 \text{ cm}^{-1}$  та значне зростання смуги  $1140 \text{ cm}^{-1}$ . Загалом, смуга  $1140 \text{ cm}^{-1}$  має тісну кореляційну залежність зі смугами, що характеризують коливання гідроксильних, аміно- та сульфогруп. Зростання її інтенсивності пов'язане із збільшенням інтенсивності смуг  $3445 \dots 3460$ ,  $3300 \dots 3320$ ,  $960 \text{ cm}^{-1}$  та смуги Амід II, що, безумовно, свідчить про існуючу взаємодію в системі ХЖ–СЗП (див. рис. 3).

Таким чином, з погляду підвищення адгезійної міцності між шкіряним субстратом і полімерним адгезивом найважливішими є наступні прояви хімічної взаємодії в системі ХЖ–СЗП: виникнення численних водневих зв'язків різних типів між функціональними групами хромованого желатину і СЗП; утворення міцних координаційних зв'язків унаслідок координування карбонільних груп у хромовий комплекс і витіснення звідти сульфогруп; взаємодія протистих ефірних груп із водневмісними групами білка, здатними до утворення водневих зв'язків (див. рис. 4).

Запропонована схема ймовірної взаємодії СЗП зі структурними елементами лицьової поверхні шкіри цілком узгоджується з теоретичними основами адгезійної взаємодії в системі «полімер–шкіра», розкриває її механізм та визначає напрями підвищення адгезійної міцності покриття до шкіри в процесі оздоблення напівфабрикату.



Дослідження взаємодії хромованого желатину з компонентами модифікованих композицій МАК на основі акрилової емульсії МБМ-3, колагенового продукту ОФКП і структуруючого агента ОСХ та МАУК, що включає плівкоутворювач Німавел-26, модифікований продуктом ОСХ та барвником АТЗ [4, 7], показали, що на спектрах досліджуваних продуктів взаємодії спостерігається зміна оптичної густини характеристичних смуг хромованого желатину та полімерних і білкового матеріалів, а це свідчить про такі перетворення у системах ХЖ-МАК та ХЖ-МАУК (див. таблицю).

У високочастотному інтервалі даних спектрів, порівняно зі смугами поглинання окремих компонентів системи, зростає оптична густина смуг 3600...3460  $\text{cm}^{-1}$  і 3380...3280  $\text{cm}^{-1}$ , що характеризують коливання іонізованих гідроксильних і аміногруп. Інтенсивність цих функціональних груп підтверджують також деформаційні коливання в області 1000...850  $\text{cm}^{-1}$ , що може характеризувати виникнення водневих зв'язків різних типів між названими групами білкової складової системи та карбоксильними, карбонільними й гідроксильними групами полімерів.

Спостерігається також зменшення оптичної густини смуг Амідів I-III, що характеризують коливання карбонільних і аміногруп, які беруть участь в утворенні амідних (пептидних) зв'язків у полімерній та білковій складових композицій. Причому, смуга Амід III, що в композиції МАУК не виявляється зовсім, у продукті ХЖ-МАУК має незначну інтенсивність. Оптична густина смуг, характерних для простого ефірного зв'язку та для сульфогруп, на спектрах продуктів взаємодії помітно зростає, причому таке зростання більш характерне для композиції МАК.

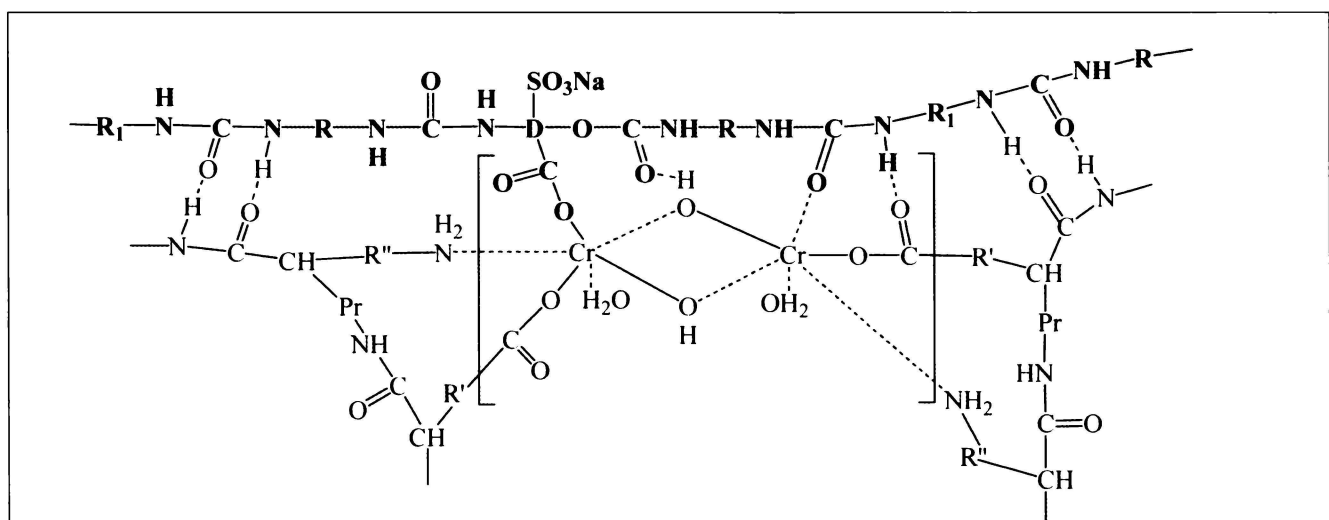


Рис. 4 – Схема можливих варіантів взаємодії СЗП зі структурними елементами лицьової поверхні шкіри:  
**R** – передполімер; **R1** – подовжувач діамін; **D** – азобарвник;  
**R', R'', Pr** – поліпептидні фрагменти колагенового ланцюга

**Зміна оптичної густини у спектрах продуктів взаємодії**

Частота, см <sup>-1</sup>	Група, зв'язок	Оптична густина, D/D <sub>c</sub>				
		ХЖ	МАК	ХЖ-МАК	МАУК	ХЖ-МАУК
3600-3460	ОН вал.	0,67	0,46	1,33	0,13	1,46
3380-3280	NH вал.	0,86	0,48	1,23	0,26	1,78
1740	C=O вал.	0,13	6,81	3,78	3,15	2,64
1680-1650	C=O вал. Амід I	0,23	1,63	0,93	–	0, 11
1570-1550	NH деф. Амід II	–	0,62	0,17	0,79	0,47
1420-1400	C=O (COO <sup>-</sup> )	–	1,27	0,63	–	–
1270	CN вал., NH деф. Амід III	0,88	3,66	0,84	–	0,09
1220-1180	C-O-C вал.	–	5,99	–	1,29	1,49
1150-1140	C-O-C вал.	1,21	1,56	1,87	1,23	1,63
1120	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,86	–	1,27	–	1,13
1080	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	1,16	–	2,09	–	1,57
1000-990	ОН деф.	–	0,44	0,84	0,25	0,44
880-850	NH деф.	0,32	0,6	0,73	–	0,42

Дані перетворення можуть характеризувати, як і у випадку ХЖ–СЗП, зменшення активності карбонільних та карбоксильних груп, здатних утворювати додаткові зв'язки внаслідок взаємодії з іоном металу-комплексоутворювача, витісняючи із внутрішньої координаційної сфери сульфат-іони. Причому дані перетворення характерні для комплексних сполук, що містяться як у хромованому желатині, так і в модифікованих композиціях.

Отже, міжмолекулярна взаємодія хромованого желатину з модифікованими поліакриловими та поліакрилоуретановими композиціями полягає в утворенні численних водневих зв'язків завдяки активним групам хромованого желатину, колагеновим продуктам і полімеру, а також координаційним зв'язкам унаслідок заміщення сульфогруп внутрішньої координаційної сфери металу-комплексоутворювача вільними карбонілами та карбоксильними групами.

**ВИСНОВКИ**

1. ІЧ-спектроскопічні дослідження показали, що в системі «хромований желатин–структурно забарвлений поліуретан» відбувається хімічна взаємодія, що полягає в утворенні додаткових водневих і координаційних зв'язків між реакційно-здатними групами хромованого желатину за участю хромових комплексів і білкових активних груп та полімерів СЗП за участю активних груп азобарвників.

2. Збільшення частки барвникової складової в СЗП та кількості реакційноздатних функціональних груп у системі позитивно впливає на інтенсивність взаємодії СЗП з хромованим желатином, що відображається у послідовному зростанні оптичних густин відповідних смуг поглинання спектрів продуктів взаємодії ХЖ–СЗП.

3. Міжмолекулярна взаємодія хромованого желатину з модифікованими акриловими та акрилоуретановими полімерними композиціями полягає в утворенні численних водневих зв'язків різних типів завдяки активним групам полімерів, колагенових продуктів і хромованого желатину, а також координаційним зв'язкам унаслідок заміщення сульфогруп внутрішньої координаційної сфери металу-комплексоутворювача вільними карбонільними та карбоксильними групами.

4. Результати ІЧ-спектроскопічних досліджень дають можливість зробити припущення про вірогідність аналогічних взаємодій під час формування адгезійного покриття за участю забарвлених поліуретанових плівкоутворювачів та модифікованих акрилових і акрилоуретанових композицій, що, природно, сприятиме покращенню показників якості покриття та готової шкіри.

*СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ*

1. Журавський В. А., Касьян Е. Е., Данилюк А. Г. *Технологія шкіри та хутра: підручник.* – К.: ВІПОЛ, 1996. – 744 с.
2. Сміла А. В., Касьян Е. Е. *Формування та властивості полімерних плівок із забарвлених поліуретанів // Вісник Хмельницького національного університету. 2005.* – № 1. – Т.2. Технічні науки. – С. 161 165.
3. Сміла А. В., Касьян Е. Е. *Отримання водних дисперсій забарвлених поліуретанів // Вісник КНУТД. – 2005.* № 5. – С. 123 130.
4. Касьян Е. Е., Ковтуненко О. В. *Дослідження властивостей модифікованих полімерних плівкоутворювачів для оздоблення шкір // Вісник КНУТД. 2007.* №4. Спец. випуск. С. 139 144.
5. Касьян Е. Е. *ІЧ-спектроскопічні дослідження забарвлених поліуретанів // Вісник КНУТД. 2006.* № 1. С. 58 65.
6. Касьян Е. Е. *Механізм взаємодії барвників з полімером у процесі синтезу поліуретанбарвників // Вісник Хмельницького національного університету. 2008.* № 1. – Т.2. Технічні науки. С. 131 138.
7. Касьян Е. Е. *Вплив модифікації акрилоуретанів на властивості покриття на шкірі // Вісник КНУТД. 2007.* № 6. С. 71 79.
8. Наканиси К. *Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Наканиси К. М.: Мир, 1965.* 210 с.
9. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. *Применение УФ, ИК, ЯМР спектроскопии в органической химии. М.: Высшая школа, 1971.* 264 с.
10. Чиргадзе Ю. Н. *Инфракрасные спектры и структура полипептидов и белков. М.: Наука, 1965.* 136 с.
11. Сміла А. В., Касьян Е. Е. *Дослідження взаємодії забарвлених поліуретанів з дермою шкіри // Вісник КНУТД. 2006.* № 3. С. 72 80.

Одержано 11.04.2012