

<https://doi.org/DOI:10.30857/1813-6796.2019.6.8>

УДК 675.044/.045

ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЄВА О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ЖИРУВАЛЬНИХ ПРЕПАРАТІВ

Мета. Дослідити фізико-хімічні властивості, хімічну природу та особливості взаємодії з колагеном нових жирувальних препаратів різного походження для виявлення серед них ефективних реагентів для ресурсощадних технологій, орієнтованих на випуск шкіряних виробів з прогнозованими властивостями при зменшенні шкідливого навантаження на навколишнє середовище.

Методика. Для визначення основних фізико-хімічних властивостей та хімічної природи жирів використано традиційні та сучасні фізико-хімічні методи аналізу (титриметричний, віскозиметричний, інфрачервона спектроскопія), а також візуальне оцінювання.

Результат. У роботі наведено результати визначення хімічної природи та фізико-хімічних властивостей нових жирувальних препаратів – промислових продуктів природного та синтетичного походження: Synthol EW321, синтезований на базі емульгованих синтетичних жирів; Synthol MC, одержаний на базі фосфатованих синтетичних жирів; Sulphirol C, одержаний на основі сульфатованого рибачого жиру, стійкий до дії електролітів; напівсинтетична композиція CMX-473, одержана на основі сульфатованих і сульфатованих жирів; синтетична електролітостійка композиція CMX-470, одержана на основі натрієвих солей алкілглітарної кислоти та синтетичних жирів. Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження волокнистого препарату колагену, обробленого цими жирувальними препаратами. Визначено характер та зміну оптичної густини смуг поглинання функціональних груп білка в залежності від виду застосованого жиру. Встановлено, що досліджувані реагенти взаємодіють переважно із азотовмісними та гідроксильними групами колагену.

Наукова новизна. Досліджено особливості взаємодії у системі «колаген – хімічний реагент» за наявності жирувальних препаратів різного походження, призначених для оброблення шкіри.

Практична значимість. Результати роботи сприятимуть розширенню асортименту та обґрунтованому використанню ефективних хімічних реагентів в інноваційних технологіях виробництва натуральної шкіри.

Ключові слова: шкіряне виробництво, жирувальні препарати, властивості, хімічна природа, ІЧ-спектроскопія.

Вступ. При створенні інноваційних технологій виробництва натуральної шкіри велике значення має наявність інформації щодо хімічної природи та властивостей застосовуваних матеріалів, що значною мірою залежить від вибору методів їх дослідження. Одним з ефективних інструментальних методів аналізу є інфрачервона (ІЧ-) спектроскопія, основою якої є інфрачервоне випромінювання [1].

Сучасна ІЧ-спектроскопія являє собою експрес-метод встановлення структурних особливостей органічних сполук, тому що саме в діапазоні хвиль довжиною від 0,5 до 1000 мкм проявляються з високою інтенсивністю переходи між коливальними та обертальними рівнями енергії молекул. Це дає змогу визначати у структурі складних речовин ненасичені фрагменти, ароматичні та гетероароматичні ядра, функціональні групи, а також різні типи зв'язків [2]. ІЧ-спектроскопія має ряд переваг перед спектроскопією у видимій та ультрафіолетовій областях, оскільки дозволяє визначати якісний та кількісний склад сумішей без руйнування речовин, уможливує їх застосування у подальших дослідженнях.

Інфрачервоні спектри відрізняються великою індивідуальністю, що дуже важливо при ідентифікації та вивченні будови різних сполук органічної та неорганічної природи. Одним з

найбільш поширених застосувань інфрачервоної спектроскопії є аналіз сумішей та ідентифікація речовин, яку проводять, зазвичай, шляхом порівняння одержаного спектра з електронними базами спектрів [1]. Таким чином, стає зрозумілим, чому останнім часом з'являється все більше публікацій, присвячених ІЧ-спектроскопії матеріалів у різних сферах науки та промисловості. Наприклад, при оцінюванні якості пакувальних матеріалів для хлібобулочних виробів [3] за допомогою цього методу підтверджено роль кожної складової (желатину, модифікованого крохмалю та гліцерину) біорозкладальної плівки у формуванні її фізико-механічних показників. У статті Сарібекієвої Д.Г. і Скрипко Г.А. наведено результати ІЧ-спектроскопічних досліджень структурної взаємодії фторорганічних опоряджувальних препаратів з целюлозою, розшифровано ІЧ-спектри досліджуваних текстильних матеріалів [4]. Чимало наукових робіт присвячено вивченню умов одержання, фізико-хімічних властивостей і технологічних можливостей жирів. Так, для ідентифікації якості нативних і грітих харчових жирів розроблено чисельний метод розрізнення непарних спектральних даних, отриманих у середньохвильовій інфрачервоній області, це може бути підставою для створення експертної комп'ютерної системи, здатної проводити експрес-аналіз та контроль якості жирів [5]. У роботі [6] методом ІЧ-спектроскопії досліджено реакцію переетерифікації олій метанолом. Дослідниками отримано ІЧ-спектри та проведено порівняльний аналіз C₁₈-карбонових кислот, їх метилових ефірів, тригліцеридів і продуктів реакції. Показано можливість застосування ІЧ-спектроскопії для виявлення кінетичних закономірностей, механізму повної та часткової переетерифікації рослинних олій. Авторами статті [7] запропоновано методику ІЧ-спектроскопічного визначення ліпідних гідропероксидів у біологічних системах. Співвіднесено основні смуги в ІЧ-спектрах поглинання лінолевої кислоти та її гідропероксиду, обрано аналітичні смуги, придатні для визначення обох сполук в їх сумішах. Показана можливість використання трет-бутилгідропероксиду в якості зовнішнього стандарту для визначення гідропероксидів жирних кислот, розрахована концентрація гідропероксиду лінолевої кислоти у його суміші з лінолевою кислотою, що узгоджується із заданими величинами. За допомогою розробленої методики оцінено кількість гідропероксидних груп у природному кардіоліпіні. Проведено порівняння з результатами, що були отримані незалежним методом активованої хемілюмінесценції.

У шкіряному виробництві жирувальні матеріали зазвичай застосовуються в якості водних емульсій під час жирування. Вони впливають на такі важливі характеристики шкіри, як міцність, розтяжність, гідрофобність, проникність водяної пари та повітря, а також на склад промислових стоків. Для визначення складу та якості жирів застосовують переважно фізико-хімічні методи дослідження. Але все частіше водночас зі стандартними лабораторними методами починають використовувати більш сучасні. Так, індійськими вченими при дослідженні біодеградації жирів на основі лецитину проведено оптимізацію співвідношення живильного середовища та мікроорганізмів, тривалості дії біореактора з використанням методів інфрачервоної та мас-спектроскопії. Результати комплексного аналізу жиру на основі лецитину підтвердили його здатність до біорозкладання, наявність у ньому фосфоліпідів і стійкої насиченої жирної кислоти після аеробного оброблення [8].

З огляду на викладене впливає, що проведення ІЧ-спектроскопічних досліджень поряд з традиційними аналітичними методами надає більш повну інформацію про жирувальні матеріали, що, у свою чергу, сприятиме створенню сучасних, науково

обґрунтованих технологій шкіряного виробництва з використанням цих реагентів.

Постановка завдання. Метою роботи є дослідження фізико-хімічних властивостей, хімічної природи та особливостей взаємодії з колагеном нових жирувальних препаратів різного походження для виявлення серед них ефективних реагентів для розроблення інноваційних технологій, орієнтованих на випуск шкіряних виробів з прогнозованими властивостями при зменшенні шкідливого навантаження на навколишнє середовище.

Результати дослідження. Під час створення ефективних технологій виробництва натуральної шкіри необхідно знати властивості та хімічну природу призначених для цього реагентів. За завданням промисловості у роботі проаналізовано серію нових жирувальних засобів – промислових продуктів природного та синтетичного походження:

- Synthol EW321, синтезований на базі емульгованих синтетичних жирів (Smit&Zoon, Нідерланди);
- Synthol MC, одержаний на базі фосфатованих синтетичних жирів (Smit&Zoon, Нідерланди);
- Sulphirol C, одержаний на основі сульфітованого рибачого жиру, стійкий до дії електролітів (Smit&Zoon, Нідерланди);
- напівсинтетична композиція CMX-473, одержана на основі сульфонованих і сульфатованих жирів (Шебекинская индустриальная химия, Росія);
- синтетична електролітостійка композиція CMX-470, одержана на основі натрієвих солей алкілїантарної кислоти та синтетичних жирів (Шебекинская индустриальная химия, Росія).

Візуально зазначені жири уявляють собою в'язкі рідини білого (Synthol EW321, Synthol MC, CMX-470) або жовтувато-коричневого (Sulphirol C, CMX-473) кольору.

Основні фізико-хімічні характеристики цих реагентів визначали за показниками активності, густини, в'язкості та хімічних констант, а властивості приготованих на їх основі 5 %-вих емульсій типу «масло у воді» – за показниками рН та стійкості у часі.

Експериментально було встановлено (табл. 1), що за активністю досліджувані жири можна розташувати у послідовності: Sulphirol C > Synthol MC > CMX-473 > Synthol EW321 > CMX-470. Найбільшу густину та в'язкість має Sulphirol C, найменшу густину – Synthol EW321, який відрізняється найбільш рідкою консистенцією, а найменшу в'язкість – Synthol MC.

Таблиця 1

Характеристика досліджуваних жирувальних препаратів

Показник	Synthol EW321	Synthol MC	Sulphirol C	CMX 473	CMX 470
Активність, %	42,0	65,0	85,0	50,3	32,7
В'язкість, мм ² /с	1,93	0,77	67,69	33,4	17,9
Густина, г/см ³	0,957	0,983	1,029	0,998	1,001
Кислотне число, мг КОН/г	1,5	27,7	36,4	39,2	3,4
Ефірне число, мг КОН/г	23,3	86,9	217,5	93,7	10,3
Число омилення, мг КОН/г	24,8	114,6	253,9	132,9	13,7
Йодне число, мг КОН/100 г	163,5	17,2	1,5	12,7	3,0
рН емульсії	6,5	5,0	5,5	6,5	6,0
Стійкість емульсії, год	1,5	1,5	1,5	1,5	0,45

З літератури [9-11] відомо, що хімічні константи жирів у вигляді чисел йодного,

кислотного, ефірного та омилення є найголовнішими показниками, які характеризують хімічну природу цих матеріалів. Кислотне число обумовлюється кількістю вільних кислот, які містяться у жири та є показником його свіжості. Ефірне характеризує вміст у жири складних ефірів. Число омилення, яке визначає загальну кількість вільних і зв'язаних у гліцеридах кислот, є характерною величиною для ідентифікації жиру: чим нижче число омилення, тим більша молекулярна маса жирних кислот, які входять до складу жиру, і, навпаки, чим вище даний показник, тим менша молекулярна маса цих кислот. Йодне число характеризує ступінь ненасиченості жиру, здатність його до окиснення, висихання, приєднання водню тощо.

З даних табл.1 видно, що найбільше йодне та найменше кислотне числа має жирувальний препарат Synthol EW321. Це вказує на присутність у його структурі значної кількості ненасичених і незначної – незв'язаних жирних кислот. Високу емульгуючу здатність та стабільність препарату можна пояснити наявністю поверхнево-активних речовин, які можуть бути у складі синтетичного жиру [10-11].

Найбільш високе число омилення при найнижчому йодному числі демонструє Sulphirol C, що свідчить про значну кількість насичених естерів жирних кислот, тобто про високу емульгуючу здатність. Високе кислотне число даного препарату можна пояснити наявністю вільних жирних кислот, що притаманне природним жирам [11].

При оцінюванні стабільності 5 %-вих емульсій однаково високу стійкість у часі (1,5 год) виявлено у перших чотирьох жирів. Величина рН цих емульсій знаходиться на рівні 5,0-6,5, що вказує на аніонну природу аналізованих матеріалів.

Для більш докладного вивчення хімічної природи жирувальних матеріалів та особливостей їх взаємодії з колагеном застосували метод ІЧ-спектроскопії. Дослідження виконували на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма BRUCER, Німеччина) з використанням призми (пігулки) броміду калію. Отримані ІЧ-спектри обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [12-14], у якості останнього обрали смуги поглинання при частотах 1334-1378 та 2924-2925 cm^{-1} , які відповідають валентним і деформаційним коливанням CH_3 - та CH_2 -груп і при яких оптична густина D_0 суттєво не змінюється. На підставі аналізу вихідних спектральних кривих (рис. 1) виконали інтерпретацію смуг поглинання [13-17] з визначенням їх відносної оптичної густини D_i/D_0 .

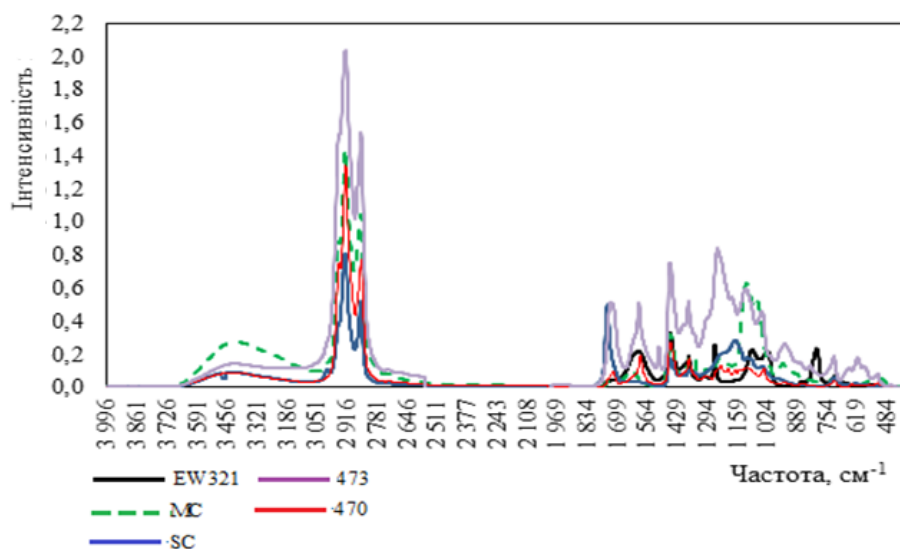


Рис. 1. Вихідні ІЧ-спектри досліджуваних жирувальних препаратів

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах досліджуваних жирувальних препаратів

Інтерпретація смуг поглинання [13-19]		Експериментальні дані **				
1	2	3	4	5	6	7
Частота λ , см ⁻¹ *	Структурні елементи	Synthol EW321	Synthol MC	Sulphiol C	CMX-473	CMX-470
3600-3200 с, срд, ш	Спирти: ν ОН, зв'язані водневими зв'язками	<u>3436</u> 0,11	<u>3412</u> 0,09	<u>3440</u> 0,06	<u>3426</u> 0,02	<u>3435</u> 0,03
3100-3000 срд, сл	Алкени ν =СН	–	–	<u>3006</u> 0,06	–	–
2962 с 2926 сл 2885-2860 2860-2850 срд	Алкани та алкільні фрагменти: $\nu_{as}(\text{CH}_3)$ $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ $\nu_s(\text{CH}_3)$ $\nu_s(\text{CH}_2)$	<u>2955</u> 0,58	<u>2955</u> 0,43	–	–	<u>2953</u> 0,37
		<u>2924</u> 1,00	<u>2925</u> 0,99	<u>2925</u> 1,00	<u>2925</u> 0,98	<u>2924</u> 0,98
		<u>2854</u> 0,57	<u>2855</u> 0,55	<u>2854</u> 0,46	<u>2854</u> 0,59	<u>2853</u> 0,40
1750-1720 с	Естери (складні ефіри) ν С=О	–	–	<u>1745</u> 4,99	<u>1728</u> 1,61	<u>1720</u> 0,43
1680-1600 срд, сл	Алкени ν С=С	<u>1604</u> 1,15	<u>1638</u> 0,39	<u>1656</u> 0,24	<u>1601</u> 1,46	<u>1596</u> 0,85
1525-1475 пер	Ароматичні вуглеводи ν С-С	–	–	–	<u>1511</u> 0,50	–
1460-1370	Алкани δ СН ₃	<u>1462</u> 2,16	<u>1463</u> 1,44	<u>1463</u> 1,17	<u>1462</u> 2,22	<u>1462</u> 1,22
		<u>1395</u> 0,63	–	<u>1416</u> 0,28	–	–
		<u>1377</u> 1,00	<u>1377</u> 1,00	<u>1377</u> 1,00	<u>1378</u> 1,00	<u>1377</u> 0,99
1450-1290 сл	Алкени заміщені δ С-Н	<u>1311</u> 0,25	<u>1352</u> 0,41	–	–	<u>1302</u> 0,15
~1290 1299	Етери фосфорної кислоти ν РО Алкани Р-СН ₃	–	<u>1298</u> 0,13	–	–	–
1300-1200 с	Етери (прості ефіри) ν СОС	<u>1260</u> 1,39	<u>1243</u> 0,26	–	<u>1248</u> 2,26	<u>1235</u> 0,25
		–	–	–	–	<u>1202</u> 0,25
1180-1160 с	HSO ₄ ⁻	–	–	<u>1167</u> 2,12	<u>1186</u> 1,13	<u>1170</u> 0,19
1150-1050 с	Естери (складні ефіри) ν СОС	–	–	–	–	<u>1150</u> 0,28
		–	<u>1120</u> 2,73	<u>1117</u> 1,27	<u>1120</u> 1,46	<u>1117</u> 0,31
		<u>1094</u> 1,38	<u>1072</u> 2,19	<u>1084</u> 0,84	<u>1051</u> 0,94	–
1150-1050 с 1085-1050 с, срд	Етери (прості ефіри) ν С-О-С Спирти первинні ν ОН	<u>1023</u> 1,36	–	–	–	<u>1039</u> 0,31

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5	6	7
1100-950	PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-	–	$\frac{956}{0,35}$	–	–	–
947 сл	Ароматичні сполуки	–	–	–	$\frac{947}{0,45}$	–
890-830 д. сл	Пероксиди $\nu\text{O-O}$	–	$\frac{835}{0,06}$	–	$\frac{830}{0,12}$	$\frac{863}{0,12}$
920-800 сл	Етери (прості ефіри) $\nu\text{C-O-C}$	$\frac{803}{2,14}$	–	–	–	–
740-720 срд	Алкани δCH_2	$\frac{722}{0,37}$	$\frac{722}{0,50}$	$\frac{722}{0,43}$	$\frac{724}{0,44}$	$\frac{722}{0,24}$
680-610 с, срд < 700 сл	SO_4^{2-}	–	–	$\frac{632}{0,09}$	$\frac{652}{0,25}$	$\frac{647}{0,06}$
	Спирти та феноли δOH	–	–	–	$\frac{619}{0,31}$	–

Примітка: * *as* - асиметричні, *s* - симетричні, *ν* - валентні, *δ* - деформаційні коливання; *с* - сильна смуга, *срд* - смуга середньої інтенсивності, *сл* - слабка смуга, *д. сл* - дуже слабка смуга, *ш* - широка смуга, *пер* - смуга змінної інтенсивності; ** чисельник - частота λ , см^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_0 .

Як видно з рис. 1 і табл. 2, найбільш відмінними частинами спектрів жирувальних препаратів є смуги, розташовані близько 3400, 3000, 2850, 1730, 1600, 1460, 1380, 1280, 1100, 950, 720 см^{-1} . Це вказує на наявність різноманітних функціональних груп та зв'язків: О-Н, =СН, -СН, -СН₂, -СН₃, С=С, СОН, RCOOR тощо. Крім того, у структурі композиції CMX-473 виявлено ароматичні вуглеводи (1511 та 947 см^{-1}), препарату Synthol MC – фосфо- (1298 та 956 см^{-1}), а препаратів Sulphirol C, CMX-473 та CMX-470 – сірковмісні компоненти (в діапазоні 1180-1160 та 652-642 см^{-1} відповідно).

Встановлено взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_i/D_0 в діапазоні частот 1680-1600 см^{-1} , якому відповідають валентні коливання С=С груп алкенів, та йодним числом (рис. 2, а), а також між відносною оптичною густиною D_i/D_0 в діапазоні частот 1750-1720 см^{-1} , якому відповідають валентні коливання С=О груп складних ефірів, та ефірним числом жиру (рис. 2, б). Це свідчить про достатню коректність інтерпретації спектральних кривих.

Для визначення особливостей взаємодії у системі «колаген-хімічний реагент» застосували волокнистий препарат колагену, який спочатку модифікували хромовим дубителем при витраті 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на оксид хрому) і температурі 20 °С протягом 1,0 год, а потім ще 1,0 год певним жирувальним препаратом при температурі 50 °С і витраті жиру 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на активну речовину).

Після сушіння та ретельного подрібнення зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання. Отримані ІЧ-спектри (рис.3), як і раніше, обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту». Після аналізу спектральних кривих провели інтерпретацію смуг поглинання та визначення їх відносної оптичної густини D_i/D_0 (табл. 3).

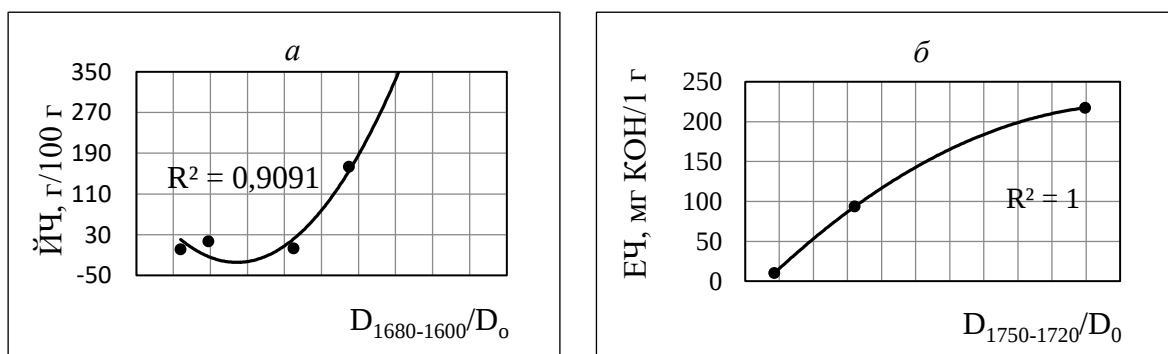


Рис. 2. Взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_i/D_0 та окремими хімічними константами жирувальних препаратів (а - йодне, б - ефірне число)

Після сушіння та ретельного подрібнення зразки пресували з бромідом калію у пігулки з такою товщиною, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання. Отримані ІЧ-спектри (рис.3), як і раніше, обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту». Після аналізу спектральних кривих провели інтерпретацію смуг поглинання та визначення їх відносної оптичної густини D_i/D_0 (табл. 3).

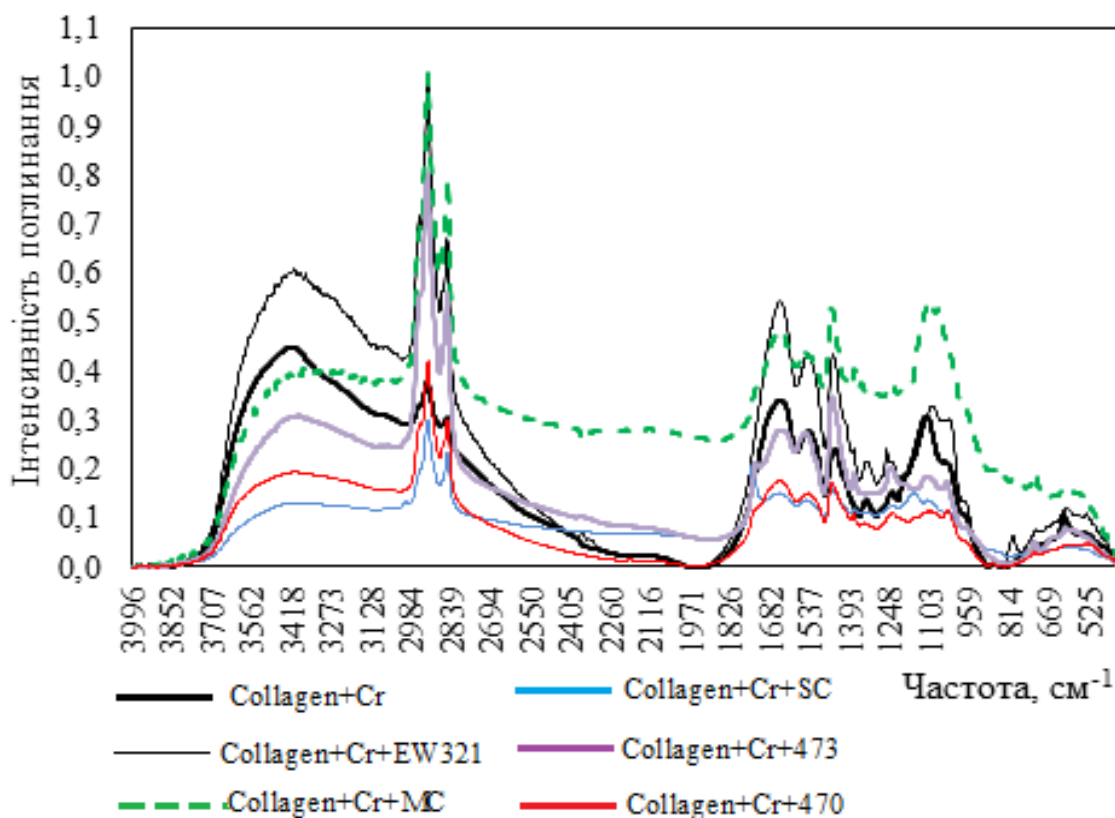


Рис. 3. Вихідні ІЧ-спектри хромованого препарату колагену до та після оброблення жирувальними препаратами

Таблиця 3

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах хромованого препарату колагену до та після оброблення жиром

Інтерпретація смуг поглинання [13-17]	Експериментальні дані *						Зміна оптичної густини Z				
	Collagen + Cr	Collagen + Cr + Synthol EW321	Collagen + Cr + Synthol MC	Collagen + Cr + Synthol C	Collagen + Cr + CMX-473	Collagen + Cr + CMX-470	Collagen + Cr + Synthol EW321	Collagen + Cr + Synthol MC	Collagen + Cr + Synthol C	Collagen + Cr + CMX-473	Collagen + Cr + CMX-470
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
3550-3450 ш Спирти: ν OH, зв'язані водневими зв'язками	–	<u>3477</u> 2,75	<u>3553</u> 0,91	–	–	–	+	+	–	–	–
3600-3200 с, ш Спирти: ν OH, зв'язані водневими зв'язками	–	–	<u>3500</u> 1,25	–	–	–	–	+	–	–	–
3500-3300 пер ν NH ₂	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
3460-3420 с Вторинні амід CONHR: ν NH, ν NH ₂ вільна	–	<u>3447</u> 2,97	–	–	–	–	1,99	–	–	–	–
	<u>3431</u> 5,91	<u>3410</u> 2,79	<u>3410</u> 1,22	<u>3436</u> 1,43	<u>3442</u> 1,31	<u>3442</u> 1,84	2,11	4,82	4,12	4,52	3,21
3600-3200 с, ш Спирти: ν OH, зв'язані водневими зв'язками	–	<u>3367</u> 2,44	<u>3376</u> 1,07	–	–	–	+	+	–	–	–
3100-3000 срд, сл Алкени ν =CH	–	–	–	<u>3007</u> 0,38	–	–	–	–	+	–	–
2962 с Алкани ν_{as} CH ₃	<u>2955</u> 2,14	<u>2955</u> 2,38	–	–	–	<u>2954</u> 2,62	0,90	–	–	–	0,81
2926 сл Алкани ν CH ₂	<u>2925</u> 1,00	<u>2924</u> 5,74	<u>2924</u> 5,20	<u>2924</u> 4,42	<u>2925</u> 5,13	<u>2924</u> 6,07	0,17	0,19	0,23	0,20	0,16
2860-2850 срд Алкани ν_s CH ₂	<u>2855</u> 3,14	<u>2854</u> 2,23	<u>2853</u> 3,03	<u>2854</u> 2,48	<u>2854</u> 2,64	<u>2854</u> 2,90	1,41	1,04	1,27	1,19	1,08
1750-1720 с Естери ν C=O	–	–	–	<u>1745</u> 7,76	<u>1734</u> 2,22	–	–	–	+	+	–
1665 -1640 с Амід I (80 % ν CO, 10 % ν CN, 10 % δ NH); Карбонільні сполуки, кислоти та їх похідні ν C=O 1680-1600 срд, сл Алкени ν C=C	<u>1643</u> 8,75	<u>1651</u> 8,37	<u>1651</u> 3,37	<u>1658</u> 3,45	<u>1648</u> 3,10	<u>1651</u> 5,40	1,05	2,60	2,54	2,82	1,62

Продовження таблиці 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1560-1530 срд Амід II (40 % δCN , 60 % δNH) Карбонові кислоти COO^-	<u>1544</u> 6,54	<u>1541</u> 2,85	<u>1555</u> 2,10	<u>1555</u> 2,12	<u>1560</u> 2,51	<u>1555</u> 3,42	2,30	3,12	3,09	2,61	1,91
1460-1370 Алкани δCH_3	<u>1449</u> 1,21	<u>1455</u> 4,92	<u>1462</u> 3,37	<u>1457</u> 3,05	<u>1457</u> 3,81	<u>1456</u> 3,78	0,25	0,36	0,40	0,32	0,32
1450-1290 сл Алкени заміщені $\delta\text{C}-\text{H}$	–	–	<u>1377</u> 0,58	<u>1378</u> 0,87	<u>1378</u> 0,79	<u>1377</u> 0,89	–	+	+	+	+
1345-1330 сл Алкани δCH_3	<u>1334</u> 1,00	<u>1334</u> 1,03	–	–	–	<u>1338</u> 1,01	0,97	–	–	–	0,99
1260-1230 срд Амід III (10 % νCO , 30 % νCN , 30 % δNH , 10 % $\text{O}=\text{CN}$) Аміни втор., трет. νCN ; Естери νCOC ; Спирти $\delta\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{C}=\text{O}$	<u>1240</u> 9,99	<u>1260</u> 1,20	<u>1247</u> 0,56	<u>1240</u> 0,57	<u>1247</u> 0,78	<u>1241</u> 1,71	8,31	17,84	17,48	12,78	5,83
1300-1200 с Етери νCOC 1230-1200 срд Спирти втор., трет. $\nu\text{C}=\text{O}$; Дикарбонові кислоти COC 1200-1160 сл Спирти втор.	–	<u>1200</u> 0,35	–	–	–	–	+	–	–	–	–
1150-1050 с Естери νCOC 1200-1160 сл Спирти втор., трет. $\nu=\text{CO}$	–	–	–	<u>1164</u> 2,00	–	–	–	–	+	–	–
1150-1050 с Естери νCOC	<u>1117</u> 0,21	<u>1097</u> 3,80	<u>1104</u> 4,01	<u>1117</u> 1,93	<u>1119</u> 1,00	<u>1113</u> 2,73	0,05	0,05	0,11	0,21	0,08
1120-1030 сл Спирти перв. νCO	–	–	–	–	<u>1041</u> 1,34	<u>1039</u> 3,38	–	–	–	+	+
920-800 сл Етери $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	<u>873</u> 1,82	<u>874</u> 0,31	–	–	–	–	5,90	–	–	–	–
890-830 д. сл Пероксиди $\nu\text{O}-\text{O}$ Транс-алкени νCH	–	<u>801</u> 0,74	–	–	–	–	+	–	–	–	–
740-720 срд Алкани δCH_2	–	–	<u>722</u> 0,58	<u>722</u> 0,57	<u>723</u> 0,33	<u>721</u> 0,43	–	+	+	+	+

Примітка: * чисельник - частота λ , cm^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_0 ;



– поява нової
смуги;



– відсутність
смуги

В ІЧ-спектрі вихідного хромованого препарату колагену проявляється кілька відносно

сильних смуг поглинання, які здебільшого відносяться до коливань пептидної групи -CO-NH-, як загального структурного фрагменту молекули білків. В області частот 1640 cm^{-1} спостерігається сильна смуга, яка відноситься до валентного коливання групи CO, вона дістала назву Амід I. Друга характеристична смуга в спектрі колагенвмісного препарату знаходиться поблизу області 1540 cm^{-1} і називається Амід II. Третя характеристична смуга, яка відповідає Амиду III з найбільшим вмістом азоту, розташована в області 1240 cm^{-1} . Інші смуги поглинання в ІЧ-спектрі колагенвмісного препарату знаходяться в діапазоні частот 3400, 2925, 2855, 1450, 1344, 1240, 1117, 873 cm^{-1} , яким відповідають коливання азотовмісних (аміно-, іміно-), амідних, алкільних, гідроксильних, складноефірних та деяких інших угруповань (табл. 3). Після оброблення препарату колагену жиром спостерігається зміна інтенсивності окремих смуг поглинання, яку кількісно визначали за коефіцієнтом Z, що уявляє собою відношення відносної оптичної густини вихідного хромованого препарату колагену до відносної оптичної густини цього ж препарату після оброблення певним жиром: $Z = (D_{i \text{ вих}}/D_o) : (D_{i \text{ оброб}}/D_o)$.

Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах модифікованих зразків розглядали як результат взаємодії складових системи «колаген-хімічний реагент», на що вказує збільшення величини показника Z ($Z > 1,0$). Збільшення інтенсивності смуг поглинання, яке визначається наявністю у системі певних функціональних угруповань (зв'язків) застосованих реагентів, відповідало зменшенню цього показника ($Z < 1,0$) [19].

Аналіз одержаних даних виявив, що найбільшим чином оптична густина колагену змінюється в області тих хвильових чисел, яким відповідають коливання гідроксильних та азотовмісних (амінних, імінних, пептидних) груп (табл. 4). Це можна пояснити взаємодією жирувальних препаратів із зазначеними групами. Серед усіх досліджуваних жирувальних препаратів найменшу здатність до взаємодії з колагеном виявив препарат CMX-470, сумарний показник Z якого нижчий від інших препаратів у 1,4-1,8 рази.

Таблиця 4

Найбільш суттєві зміни оптичної густини хромованого колагену при дії жиру

Частота λ , cm^{-1}	Найбільш прийнятні угруповання	Зміна оптичної густини Z ($Z > 1$)				
		Synthol EW321	Synthol MC	Synthol C	CMX-473	CMX-470
3460-3420	Вторинні амідні νNH , νNH_2 вільна	2,11	4,82	4,12	4,52	3,21
2860-2850	Алкани $\nu_s\text{CH}_2$	1,41	1,04	1,27	1,19	1,08
1665 -1640	Амід I (80 % νCO , 10 % νCN , 10 % δNH)	1,05	2,60	2,54	2,82	1,62
1560-1530	Амід II (40 % δCN , 60 % δNH)	2,30	3,12	3,09	2,61	1,91
1338-1334	Спирти, феноли, кислоти δOH	1,39	—	—	—	2,70
1260-1230	Амід III (10 % νCO , 30 % νCN ; 30 % δNH , 10 % $\text{O}=\text{CN}$) Аміни втор., трет. νCN ;	8,31	17,84	17,48	12,78	5,83
874	Етери $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$	5,90	—	—	—	—

Збільшення показника Z в області 2860-2850 cm^{-1} , скоріш за все, обумовлено сумісним потужним коливанням алканів та алкільних фрагментів вуглецевого кістяка як у структурі жиру, так і у структурі колагену.

Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах препарату колагену після оброблення жирами при частотах 2962, 2926, 1450-1460, 1100-1120 cm^{-1} є проявом валентних та деформаційних коливань алканів, алкенів та складних ефірів у структурі жирувальних препаратів та колагену.

Висновки. За завданням промисловості досліджено властивості п'яти нових жирувальних препаратів різного походження. За допомогою незалежних методів аналізу (візуального оцінювання, віскозиметричного, титриметричного та деяких інших) визначено такі важливі характеристики цих матеріалів як зовнішній вигляд, густина, в'язкість, хімічні константи. Оскільки дані препарати планується застосовувати для оброблення шкіри, встановлено їх здатність до утворення водних емульсій, величину рН та стійкість емульсій у часі.

На підставі результатів ІЧ-спектроскопічного аналізу встановлено наявність декількох спільних смуг поглинання в спектрах досліджуваних жирів:

- смуга в області хвильових чисел 3412-3440 cm^{-1} , яка характеризує валентні коливання ОН-груп спиртів, зв'язаних водневими зв'язками;
- смуга при частоті 2924-2925 cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням алканів та алкільних фрагментів $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$;
- смуга в області 1600-1660 cm^{-1} , яка характеризує валентні коливання $-\text{C}=\text{C}-$ алкенів;
- смуга при частоті 1377 cm^{-1} , вона відображає деформаційні коливання зв'язку $-\text{CH}$ центрального атома гліцеринового фрагмента в жирах;
- смуга в області хвильових чисел 1240-1260 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням СОС етерів, а смуга в області 1117-1120 cm^{-1} – валентним коливанням естерів.

Також виявлено специфічні відмінності у структурі окремих сполук, які обумовлені їх походженням. Так, у спектрі препарату Synthol МС, одержаного на базі фосфатованих синтетичних жирів, в області частот 1298 та 956 cm^{-1} виявлено фосфовмісні компоненти: етери фосфорної кислоти vPO , алкани $\text{P}-\text{CH}_3$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- . Спільними для препарату Sulphirol С, одержаного на основі сульфатованого рибачого жиру, напівсинтетичної композиції СМХ-473, синтезованої на основі сульфованих і сульфатованих жирів, а також синтетичної електролітостійкої композиція СМХ-470 на основі натрієвих солей алкілентарної кислоти та синтетичних жирів, є наявність спектральних смуг, які характеризують сірковмісні компоненти, наприклад, HSO_4^- при частоті 1180-1170 cm^{-1} . Крім сірковмісних компонентів, у структурі композиції СМХ-473 виявлено ароматичні вуглеводи (1511 та 947 cm^{-1}),

Для встановлення особливостей взаємодії у системі «колаген-хімічний реагент» в присутності жирувальних препаратів проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження волокнистого препарату колагену, як вихідного, так і обробленого цими матеріалами. Визначено характер та зміну оптичної густини смуг поглинання функціональних груп білка в залежності від виду застосованого жиру. Встановлено, що досліджувані реагенти взаємодіють переважно із азотовмісними та гідроксильними групами колагену.

Слід зазначити, що з усіх досліджуваних жирів найменш прийнятним виявився препарат СМХ-470, оскільки він поступався іншим за показниками активності, стійкості емульсії у часі, а також за спорідненістю з колагеном.

Таким чином, результати виконаного дослідження виявили хімічну природу аналізованих сполук, наявність в їх структурі різноманітних угруповань та зв'язків, здатність до утворення стійких емульсій та взаємодії з білком. Одержана інформація буде використана у подальшому дослідженні з підтвердження доцільності застосування препаратів Synthol EW321, Synthol MC, Sulphirol C та CMX-473 у нових ресурсощадних технологіях виробництва натуральної шкіри.

Література

1. Авилов И. А. Возможность использования метода ИК-спектроскопии для определения качества и подтверждения подлинности состава масел растительного происхождения. *Технологии пищевой и перерабатывающей промышленности АПК – продукты здорового питания*. 2016. № 4. С. 71–74.
2. Крюк Т. В., Транковська Р. С. Сучасні методи експертизи харчових олій. *Товарознавство та інновації: Збірник наукових праць*. Донецьк, 2013. Випуск 5. С. 224–236.
3. Чорна А. І., Шульга О. С., Арсеньєва Л. Ю. Оцінка якості полімерних пакувальних матеріалів для хлібобулочних виробів. *Товарознавчий вісник*. 2016. Випуск 9. С. 157–166.
4. Сарибекова Д. Г., Скрипко Г. А. Изучение методом ИК-спектроскопии механизма придания кислотозащитных свойств фторорганическими препаратами. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011. № 6/6. С. 60–65.
5. Манк В. В., Пешук Л. В., Радзієвська І. Г. Використання інфрачервоної спектроскопії ближнього діапазону для аналізу жирів та їх сумішей. *Харчова промисловість*. 2008. № 6. С. 31–34.
6. Кнерельман Е. И., Яруллин Р. С., Давыдова Г. И., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Матковский П. Е., Алдошин С. М. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C₁₈-карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел). *Вестник Казанского технологического университета*. 2008. № 6. С. 68–78.
7. Джатдоева А. А., Полимова А. М., Проскурнина Е. В., Проскурнин М. А., Владимиров Ю. А. Определение липидов и продуктов их окисления методом ИК-спектроскопии. *Аналитическая химия*. 2016. Т. 71, № 6. С. 570–576.
8. Chitra Kalyanaraman, K. Sri Bala Kameswari, V. Sudharsan Varma, R. Priyadharsini and J. Raghava Rao. Biodegradation of lecithin-based fatliquor: optimization of food to microbes' ratio and residence time. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108. № 1. P. 1–10.

References

1. Avylov Y. A. Vozmozhnost yspolzovaniya metoda YK-spektroskopyy dlia opredeleniya kachestva y podtverzhdeniya podlynnosti sostava masel rastytelnogo proyskhozhdeniya. *Tekhnologyy pyshchevoi y pererabatyvaiushchei promyshlennosti APK – produkty zdorovoho pytanyia*. 2016. № 4. p. 71–74. [in Russian]
2. Kriuk T. V., Trankovska R. S. Suchasni metody ekspertyzy kharchovykh olii. *Tovaroznnavstvo ta innovatsii: Zbirnyk naukovykh prats*. Donetsk, 2013. Vypusk 5. p. 224–236. [in Ukrainian]
3. Chorna A. I., Shulha O. S., Arsenieva L. Yu. Otsinka yakosti polimernykh pakuvalnykh materialiv dlia khlibobulochnykh vyrobiv. *Tovaroznnavchyi visnyk*. 2016. Vypusk 9. p. 157–166. [in Ukrainian]
4. Sarybekova D. H., Skrypko H. A. Yzuchenye metodom YK-spektroskopyy mekhanyzma prydaniiya kyslotozashchytnykh svoistv ftororhanycheskymy preparatamy. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnolohyi*. 2011. № 6/6. p. 60–65. [in Russian]
5. Mank V. V., Peshuk L. V., Radziievska I. H. Vykorystannia infrachervonoii spektroskopii blyzhnogo diapazonu dlia analizu zhyriv ta yikh sumishei. *Kharchova promyslovist*. 2008. № 6. p. 31–34. [in Ukrainian]
6. Knerelman E. Y., Yarullyn R. S., Davydova H. Y., Startseva H. P., Churkyna V. Ya., Matkovskiy P. E., Aldoshyn S. M. Sravnitelnye osobennosti infrakrasnykh spektrov C₁₈-karbonovykh kyslot, ykh metylovyykh efyrov (biodyzelia) y tryhlytserydov (rastytelnykh masel). *Vestnyk Kazanskoho tekhnolohycheskoho universiteta*. 2008. № 6. p. 68–78. [in Russian]
7. Dzhatdоеva A. A., Polymova A. M., Proskurnyna E. V., Proskurnyn M. A., Vladymyrov Yu. A. Opredelenie lypidov y produktov ykh okysleniya metodom YK-spektroskopyy. *Analytycheskaia khymia*. 2016. T. 71, № 6. p. 570–576. [in Russian]
8. Chitra Kalyanaraman, K. Sri Bala Kameswari, V. Sudharsan Varma, R. Priyadharsini and J. Raghava Rao. Biodegradation of lecithin-based fatliquor: optimization of food to microbes ratio and residence time. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2013. Vol. 108. № 1. p. 1–10.
9. Kubelka V. Zhyry, masla y emulsyy y ykh

9. Кубелка В. *Жиры, масла и эмульсии и их применение в кожевенном производстве*. М. : Гизлеппром, 1957. 236 с.
10. Тютюнников Б. Н. *Химия жиров*. М. : Колос, 1992. 448 с.
11. Левенко П. И. *Жирование и свойства кож*. М. : Легкая индустрия, 1970. 152 с.
12. Миронов В. А., Янковский С. А. *Спектроскопия в органической химии*. М. : Химия, 1984. 232 с.
13. Козуб С. М., Козуб П. А., Рудченко С. О., Тішакова Т. С. Методика обробки інфрачервоних спектрів природних жирів. *Актуальні проблеми сучасної хімії: тези доп. всеукр. конф. молодих науковців* (м. Миколаїв, 20-22 квітня 2017 р.). Миколаїв, 2017. С. 38–39.
14. Тарасевич Б. Н. *ИК спектры основных классов органических соединений*. М. : МГУ, 2012. 55 с.
15. Лирова Б. И. *Применение метода колебательной спектроскопии для изучения полимерных систем*. Екатеринбург: Издательство Уральского ун-та, 2016. 14 с.
16. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. *Органічна хімія*. Львів : Центр Європи, 2009. 868 с.
17. Анисимова Н. А. *Идентификация органических соединений*. Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского государственного ун-та, 2009. 95 с.
18. Brown D. A., Cunningham D., Glass W. K. The Infrared and Raman Spectra of Chromium (III) Oxide. *Spectrochim. Acta*. A. 1968. V. 24. № 8. P. 965-968.
19. Андреева О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук : автореф. дис. докт. техн. наук. : 05.19.05. Київ, 2005. 45 с.
- prymeneniye v kozhevennom proizvodstve. М. : Hyzlehprom, 1957. 236 p. [in Russian]
10. Tiutiunnykov B. N. *Khymiya zhyrov*. М. : Kolos, 1992. 448 p. [in Russian]
11. Levenko P. Y. *Zhyrovanye y svoystva kozh*. М. : Lehkaia industriya, 1970. 152 p. [in Russian]
12. Myronov V. A., Yankovskyi S. A. *Spektroskopyia v orhanycheskoi khymyy*. М. : Khymiya, 1984. 232 p. [in Russian]
13. Kozub S. M., Kozub P. A., Rudchenko S. O., Tishakova T. S. Metodyka obrobky infrachervonykh spektriv pryrodnykh zhyriv. Aktualni problemy suchasnoi khimii: Vseukrainska konferentsiia molodykh naukotsiv (Mykolaiv, 20-22 kvitnia 2017 r.). 2017. p. 38–39. [in Ukrainian]
14. Tarasevych B. N. *IK spektry osnovnykh klassov orhanycheskykh soedynenyi*. М. : MHU, 2012. 55 p. [in Russian]
15. Lyrova B. Y. *Prymeneniye metoda kolebatelnoi spektroskopyy dlia yzucheniya polymernykh system*. Ekaterinburg: Yzdatelstvo Uralskoho un-ta, 2016. 14 p. [in Russian]
16. Lastukhin Yu. O., Voronov S. A. *Orhanichna khimiia*. Lviv : Tsentr Yevropy, 2009. 868 p.
17. Anysymova N. A. *Ydentyfikatsiya orhanycheskykh soedynenyi*. Horno-Altaiskoho: RYO Horno-Altaiskoho hosudarstvennoho un-ta, 2009. 95 p. [in Russian]
18. Brown D. A., Cunningham D., Glass W. K. The Infrared and Raman Spectra of Chromium (III) Oxide. *Spectrochim. Acta*. A. 1968. V. 24. № 8. p. 965-968.
19. Andreieva O. A. Naukovi osnovy resursozberihaiuchykh tekhnolohii dublennia ta ozdoblivannia shkir z vykorystanniam polifunktsionalnykh spoluk : avtoref. dys. ... dokt. tekhn. nauk.: 05.19.05. Kyiv, 2005. 45 p. [in Ukrainian]

PERVAIA N. V.

ANDREYEVA O. A.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5086-3926>
Scopus Author ID: 55976214600

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8374-2306>
Scopus Author ID: 57189216288

Department of Design and Technologies
of Leather Products,
Kyiv National University of Technologies and Design

Department of Biotechnology, Leather and Fur,
Kyiv National University of Technologies and Design

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НОВЫХ ЖИРУЮЩИХ ПРЕПАРАТОВ ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЕВА О. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследовать физико-химические свойства, химическую природу и особенности взаимодействия с коллагеном новых жирующих препаратов различного происхождения для выявления среди них эффективных реагентов для ресурсосберегающих технологий, ориентированных на выпуск изделий из кожи с прогнозируемыми свойствами при уменьшении вредной нагрузки на окружающую среду.

Методика. Для определения основных физико-химических свойств и химической природы жиров использованы традиционные и современные физико-химические методы анализа (титриметрический, вискозиметрический, инфракрасная спектроскопия), а также визуальная оценка.

Результат. В работе приведены результаты определения химической природы и физико-химических свойств новых жирующих препаратов – промышленных продуктов природного и синтетического происхождения: Synthol EW321, синтезированный на основе эмульгированных синтетических жиров; Synthol MC, полученный на основе фосфатированных синтетических жиров; Sulphirol C, полученный на основе сульфитированного рыбьего жира, устойчивый к действию электролитов; полусинтетическая композиция CMX-473, полученная на основе сульфированных и сульфатированных жиров; синтетическая электролистоустойчивая композиция CMX-470, полученная на основе натриевых солей алкилсукциновой кислоты и синтетических жиров. Проведены ИК-спектроскопические исследования волокнистого препарата коллагена, обработанного этими жирующими препаратами. Определен характер и изменение оптической плотности полос поглощения функциональных групп белка в зависимости от вида применяемого жира. Установлено, что исследуемые реагенты взаимодействуют преимущественно с азотсодержащими и гидроксильными группами коллагена.

Научная новизна. Исследованы особенности взаимодействия в системе «коллаген - химический реагент» при наличии жирующих препаратов различного происхождения, предназначенных для обработки кожи.

Практическая значимость. Результаты работы будут способствовать расширению ассортимента и обоснованному применению эффективных химических реагентов в инновационных технологиях производства натуральной кожи.

Ключевые слова: кожевенное производство, жирующие препараты, свойства, химическая природа, ИК-спектроскопия.

PHYSICALCHEMICAL AND IR-SPECTROSCOPIC RESEARCH OF NEW FATLIQUORING PREPARATIONS PERVAIA N. V., ANDREYEVA O. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Study of physicochemical properties, chemical nature, and interaction with collagen of new fatliquoring preparations of various origins to identify among them effective reagents for resource-saving technologies focused on the production of leather products with predictable properties to reducing the harmful load on the environment.

Methodology. To determine the basic physicochemical properties and chemical nature of fats, traditional and modern physicochemical methods of analysis (titrimetric, viscometric, infrared spectroscopy) were used, as well as visual assessment.

Result. The paper presents the results of determining the chemical nature and physicochemical properties of new fatliquoring preparations - industrial products of natural and synthetic origin: Synthol EW321, synthesized based on emulsified synthetic fats; Synthol MC derived from phosphated synthetic fats; Sulphirol C, based on sulfited fish oil, is resistant to electrolytes; semi-synthetic composition CMX-473, obtained on the basis of sulfonated and sulfated fats; synthetic electrolyte-resistant composition CMX-470, obtained on the basis of sodium salts of alkyl succinic acid and synthetic fats. IR-spectroscopic studies of the fibrous collagen preparation treated with these fatliquoring preparations were carried out. The nature and change in the optical density of the absorption bands of the functional groups of the protein depending on the type of fat used is determined. It was found that the studied reagents interact mainly with nitrogen-containing and hydroxyl groups of collagen.

Scientific novelty. Peculiarities of interaction in the “collagen - chemical reagent” system in the presence of fatliquoring preparations of various origin intended for processing the leather are investigated.

Practical significance. The results of the work will contribute to the expansion of the assortment and the justified use of effective chemical reagents in innovative technologies for the production of leather.

Key words: leather production, fatliquoring preparations, properties, chemical nature, IR spectroscopy.