

УДК 547.495

Е. А. Панкова, И. Ш. Абдуллин, Д. А. Дмитриева,
А. Г. Белозеров

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВЧ-ПЛАЗМЫ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ КОЛЛАГЕН И КЕРАТИНСОДЕРЖАЩИХ ВММ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ключевые слова: натуральные высокомолекулярные материалы, модельные соединения, ВЧ плазма, азот, кислород, аргон, пропан.

Установлено, что путем ВЧ плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ с применением активных газов наряду с конформационными изменениями структуры осуществляется их деликатная химическая модификация.

Keywords: natural high-molecular materials, modeling connections, HF plasma, nitrogen, oxygen, argon, propane.

It is established that by HF plasmachemical modification collagen - and keratincontaining HMM with application of active gases along with conformational changes of structure is carried out their delicate chemical modification.

Введение

Поскольку получение мехового полуфабриката конкурентоспособного на мировом рынке, на базе традиционных технологий невозможно, то для разработки технологий отделочных процессов и операций рассматривалось применение электрофизических методов в частности воздействие ВЧ плазмы пониженного давления. Многообразие существующих форм плазменных разрядов (тлеющий, ВЧЕ, ВЧИ, дуговой и т.д.) обеспечивает данному способу обработки широту и разнонаправленность применения. Анализ видов плазменных разрядов показал перспективность применения некоторых форм для обработки мехового полуфабриката, с целью формирования у него комплекса новых уникальных характеристик для обеспечения его конкурентоспособности на мировом рынке [1]. При выборе формы разряда исходили из механизма его воздействия на материал и комплекса искомых характеристик. Обзор методов применяемых для обработки кожи и меха показал перспективность применения ВЧ плазмы пониженного давления на различных стадиях производства с целью повышения эффективности процессов и качества готовой продукции. При этом целесообразным является исследование влияния ВЧ плазмы пониженного давления на меховой полуфабрикат на стадии финишной отделки, что значительно облегчит проведение технологического процесса.

Экспериментальная часть

Для обработки в качестве плазмообразующего газа использовали аргон, кислород, азот, пропан. Входные параметры плазменной установки изменяли в следующих пределах: давление в рабочей камере (Р) 26,6 Па, расход плазмообразующего газа (G) 0,04г/с, мощность разряда (W_p) от 0,4 до 2,2 кВт, время обработки (t) от 3 до 7 мин.. Оптимальные параметры обработки определялись с помощью

пакета программ STATISTICA 6.0. Учитывая сложность структурной организации белков, образующих меховой материал, первоначально в качестве объектов применялись упрощенные модельные материалы (глицин - аминокислотная кислота, желатин – продукт частичной деструкции коллагена), поскольку их использование, упростит понимание химизма процессов плазменной модификации и обеспечит наибольшую их наглядность. Для проведения экспериментов использовались образцы желатиновых пленок, которые заранее отливались при одинаковых условиях.

Результаты и их обсуждение

Исследования проводили последовательно, по мере повышения сложности структурной организации модели. Выбор данных модельных материалов не является случайным и объясняется следующими причинами. Основой химических свойств белков является их первичная структура, состоящая из аминокислотных остатков. Анализ аминокислотного состава белков, образующих меховой материал показал, наличие в них большого количества глицина, поэтому данная аминокислота выбрана в качестве модели. На первом этапе исследований в качестве плазмообразующего выбран инертный газ – аргон. Сравнение ИК-спектров образцов глицина, контрольного и обработанного аргоновой плазмой и показало, что изменений химического состава под воздействием плазмы не происходит, независимо от режима обработки. Незначительные смещения полос поглощения опытных образцов по сравнению с контрольным объясняется изменением дипольного момента аминокислоты под воздействием электромагнитного поля. Поэтому ими можно пренебречь. На основании полученных результатов можно заключить, что плазменная обработка в среде аргона не приводит к изменению химического состава аминокислот составляющих белки кожной

ткани. Поскольку аминокислоты являются исходным материалом для формирования первичной структуры белков и не учитывают значительного числа физических взаимодействий, возникающих на уровне первичной, вторичной и третичной белковых структур (представляющих особый интерес для исследования), то на следующем этапе работы рассматривали более сложную модель коллагена - желатин, который представляет собой полидисперсную смесь низкомолекулярных полипептидов коллагена. Желатиновые пленки подвергали ВЧ плазменной обработке в среде различных плазмообразующих газов, после чего анализировали с применением ИК-спектроскопии (рис.1).

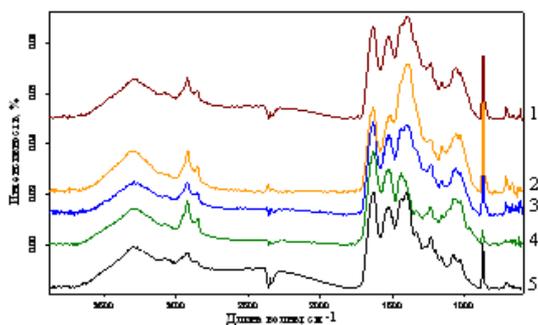


Рис. 1 – ИК спектры желатиновых пленок: 1 – контрольный образец; 2 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде азота, 3 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде аргона, 4 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде пропана, 5 – образец, обработанный ВЧЕ плазмой пониженного давления в среде кислорода

В ИК спектрах белков просматриваются несколько относительно сильных полос поглощения, которые, относятся к колебаниям пептидной группы $-CONH-$. В области поглощения $3600-2500\text{см}^{-1}$ также проявляются водородные связи, наличие которых приводит к сдвигу энергии пептидных колебаний, а также валентные колебания группы NH_2 и NH , которые склонны к образованию меж- и внутримолекулярных водородных связей, что способствует смещению полосы поглощения в низкочастотную область. Деформационные колебания NH_2 группы проявляют в области $900-650\text{см}^{-1}$, где они также накладываются на полосы поглощения амидных компонент (амид V) смещенных в сторону высоких частот из-за наличия водородных связей. Кроме перечисленных областей поглощения на спектрах просматриваются пики еще несколько в нескольких диапазонах, представляющих интерес: $2400-2300\text{см}^{-1}$, в данном диапазоне проявляются карбоксилат ионы, соли аминов, а также валентные колебания группы $C\equiv N$, все перечисленные группировки имеют место быть в белковых структурах; $1000-1100\text{см}^{-1}$, 1550см^{-1} указанные диапазоны характерны для поглощения карбоксильных и карбонильных составляющих. Во всех идентифицируемых нами спектрах

присутствуют все описанные пики при 3300 , 3100 , $3000-2800$, 2300см^{-1} , однако использование различных плазмообразующих газов меняет интенсивность полос поглощения. Исследования на модельных материалах (глицин, желатин) показали, что при плазменной обработке в среде аргона изменений химического состава под воздействием плазмы не происходит.

В случае обработки желатина кислородсодержащей плазмой [2], наблюдается увеличение содержания кислородсодержащих групп ($C=O$, $C-O-N$, $C-O-O-N$), что свидетельствует о химическом взаимодействии функциональных групп белка с ионами плазмообразующего газа. Установлено, что в образце, обработанном кислородсодержащей плазмой происходит усиление интенсивности пика в области $2300-2400\text{см}^{-1}$, характерного для карбоксилат ионов. В свою очередь увеличение количества данных групп в материале вызывает увеличение количества реакций солеобразования между группами COO^- и NH_3^+ и как следствие к снижению количества содержания аминокислотных групп, что подтверждается данными ИК спектроскопии (уменьшением интенсивности пика в области $800-900\text{см}^{-1}$, характеризующем аминокислотную группу).

При использовании азота в качестве плазмообразующего газа, на первом этапе в результате частичной ионизации азота под воздействием электромагнитного поля, в рабочей зоне образуются реакционноспособные компоненты (ионы азота (N^+), атомарный азот (N) и нейтральные молекулы (N_2)), которые при взаимодействии с органическими веществами способны образовывать соединения типа NH_3 , после чего образовавшийся NH_3 , взаимодействует с карбоксилатом с образованием первичного амида. Об образовании амида свидетельствует значительное увеличение пика в области $800-900\text{см}^{-1}$, а также уменьшение интенсивности и изменение характера пиков в областях $2300-2400\text{см}^{-1}$, 1400см^{-1} , 1500см^{-1} .

В результате ряда процессов воздействующих на плазмообразующий газ (пропан) при обработке, происходит его распад на отдельные радикалы (CH^* , CH_2^* , CH_3^*), появление столь реакционноспособных группировок приводит к взаимодействию их с белком и увеличению содержания метильных групп в материале [3]. Данный факт подтверждается данными ИК спектроскопии, увеличением пика в области $3000-2800\text{см}^{-1}$ характерного для метильной группы. Снижение интенсивности пиков в областях характерных для карбоксилатионов и аминокислотных вызвано взаимодействием крайне активного радикала CH_3^* с функциональными группами $COOH$ и NH_2 .

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что путем ВЧЕ плазмохимической модификации коллаген- и кератинсодержащих ВММ с применением активных газов наряду с конформационными изменениями структуры осуществляется их деликатная химическая модификация.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы по соглашению 14.В37.21.2033 от 14 ноября 2012г.

Литература

1. Шарифуллин Ф.С. Изменение электростатических свойств волосяного покрова меховой овчины с применением высокочастотной плазмы индукционного разряда пониженного давления / Ф.С. Шарифуллин //

Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – №11. – С.613-615.

2. Панкова Е.А. Применение кислородсодержащей плазмы с целью повышения качественных характеристик натуральных волокнистых материалов / Е.А. Панкова // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. №5. – С. 12-15.

3. Панкова Е.А. О возможности регулирования сорбционных свойств меха путем модификации ВЧ плазмой / Е.А. Панкова, И.Ш. Абдуллин [и др.] // Кожевенно-обувная промышленность. – 2009. – № 6. – С.35-36.

© **Е. А. Панкова** - д.т.н., доц. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, pankovaja@mail.ru; **И. Ш. Абдуллин** - д.т.н, проф., проректор по научной работе КНИТУ, зав. каф. плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, abdullin_i@kstu.ru; **Д. А. Дмитриева** – магистр КНИТУ; **А. Г. Белозеров** – магистр КНИТУ.