

# ŠTUDIJ INTERAKCIJ POLIMERNIH MASTILNIH SREDSTEV S HORIZONTALNO ATR-SPEKTROSKOPIJO

## INTERACTIONS OF LUBRICATING ACRYLIC SYNTANS BY HORIZONTAL ATR SPECTROSCOPY

IRENA ANŽUR<sup>1</sup>, V. ČRNILOGAR<sup>2</sup>, A. GANTAR<sup>2</sup>, T. MALAVAŠIČ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana

<sup>2</sup>IUV - Raziskovalna enota, Vrhnika

*Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19*

Pomembna prednost nove generacije polimernih sredstev za maščenje usnja je, da se s funkcionalnimi skupinami na različne načine vežejo na usnjeno snov; zato so njihovi učinki trajni. Interakcije med NH<sub>2</sub>-skupinami usnjene snovi in COOH-skupinami polimernih mastil smo študirali s FT-IR. Ker horizontalna ATR-spektroskopija omogoča delo v vodnih sistemih, smo interakcije študirali na modelu z glicinom, kot nosilcem NH<sub>2</sub>-skupin. Meritve so potrdile, da pri postopku maščjenja pride do interakcij, njihova jakost pa je odvisna od koncentracije COOH-skupin v polimernem mastilnem sredstvu.

Ključne besede: usnjarrstvo, polimerna mastilna sredstva, interakcije, horizontalna ATR

The major priority of lubricating acrylic syntans is their ability of bonding onto leather substance; consequently, their efficiency is permanent. Interactions between NH<sub>2</sub> groups of leather and COOH groups of lubricating acrylic syntans were studied by FT-IR. By Horizontal ATR Spectroscopy it is possible to perform measurements of aqueous systems and we used it to study the interaction using a simple model with glycine as a carrier of NH<sub>2</sub> groups instead of leather. The interactions were confirmed in conditions normally used in fatliquoring processes, as well as their dependence on the concentration of COOH groups of lubricating acrylic syntans.

Key words: leather, fatliquoring, polymer fatliquoring agents, interactions, horizontal ATR

### 1 UVOD

Predelavo surovih kož v usnje sestavljajo kemijski in mehanski postopki, s katerimi želimo povečati biokemično in toplotno stabilnost kože, vendar pa v čim večji meri ohraniti njeno značilno vlaknato strukturo in s tem povezane specifične lastnosti usnja<sup>1</sup>.

Maščenje je zadnji postopek pri mokri dodelavi usnja, ki pomembno vpliva na njegove fizikalne in estetske lastnosti. Mastilna sredstva prodrejo v vlaknati preplet ustrojene kože, na vlaknih formirajo tanko plast in zapolnijo praznine med njimi. Na ta način zmanjšujejo trenje med vlakni in preprečujejo njihovo sprijemanje med sušenjem. Pravilno maščeno usnje je mehko in prožno, dobrih mehanskih lastnosti, je delno vodoodbojno, manj prepustno za pline in vodno paro ter zaščiteno pred oksidativnimi vplivi zraka<sup>2</sup>. Prvotno so se za maščenje uporabljale predvsem naravne maščobe, kasneje pa tudi drugi trigliceridi maščobnih kislin, tudi kemijsko obdelani, mineralna olja in nekatera sintetična mastilna sredstva<sup>3</sup>. Po letu 1980 so se kot pomožna usnjarska sredstva začeli uveljavljati t.i. akrilni sintani, v kemijskem koncernu Rohm und Haas pa so razvili tudi akrilne sintane z mastilnimi učinki (Lubricating Acrylic Syntans, LAS)<sup>4-7</sup>. To so v osnovi različne modifikacije nizkomolekularnih v vodi razredljivih akrilnih kopolimerov, ki so sposobni vezave na mineralno strojeno usnje<sup>8-11</sup>. Te vrste mastilna sredstva v večji ali manjši meri združujejo mastilne, polnilne in hidrofobne učinke, z njimi maščeno usnje pa je obstojnejše pri pranju in kemičnem čiščenju. Zato pome-

nijo pomemben prispevek k racionalizaciji proizvodnje usnja in širjenje asortimana usnjarske industrije.

Učinkovitost polimernih mastilnih sredstev je odvisna od njihove kemijske sestave, sposobnosti prodiranja v preplet usnjenih vlaken in porazdelitve med njimi ter načina in obsega vezanja na usnje<sup>12</sup>. Njihovi učinki so trajnejši tudi zaradi različnih interakcij med funkcionalnimi skupinami, ki so v kemijski zgradbi mastilnih sredstev in usnja.

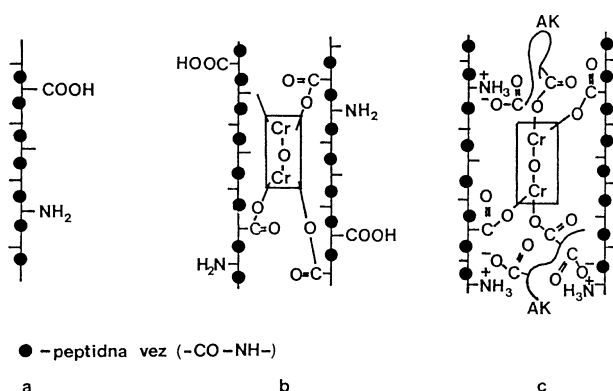
V sklopu preučevanja korelacij med sestavo in učinkovitostjo štirih izbranih polimernih mastilnih sredstev (PMS), katerih delovanje smo preskusili in ovrednotili v proizvodnji svinjskega obutvenega velurja<sup>13-15</sup>, smo študirali tudi možne interakcije med NH<sub>2</sub>-skupinami usnja in COOH-skupinami PMS. S predhodnimi analizami smo namreč ugotovili, da sta v sestavi preučevanih PMS akrilna oz. metakrilna kislina, ki sta nosilki hidrofilnih COOH-skupin, in njuni estri z višjimi alkoholi, ki prispevajo hidrofobni del molekule<sup>16</sup>. Ker je usnje kompleksen sistem s kemijsko nepopolnoma definirano strukturo in ni topno v nobenem topilu, smo možne interakcije študirali na modelu. Namesto kolagena, ki je osnovna sestavina surove kože, smo uporabili glicin<sup>17</sup>, to je amino kislino, ki je v molekuli kolagena najpogostejša in je topna v vodi. Namesto kromovega usnja smo predvideli glicin, strojen s kromovim strojilom, ki pa se je pri pH 6,0, pri katerem maščenje poteka, obarjal in je kot model neuporaben. Interakcije smo študirali z infrardečo spektroskopijo (IR).

## 2 TEORETSKE OSNOVE

Polimerna mastilna sredstva (PMS) ali akrilni sintani z mastilnimi učinki (LAS) so t.i. hibridni ali amfifilni polimeri akrilnega tipa, ki imajo v svoji sestavi poleg hidrofilnih skupin, običajno karboksilnih in karboksilatnih, tudi daljšo hidrofobno verigo<sup>8</sup>. Enako kot klasični akrilni sintani so sposobni vezave na  $\alpha$ -amino skupino kolagena<sup>18</sup> in v kovinske komplekse kromovega usnja<sup>8</sup>. Prvi način je izmenjava protona med COOH-skupino akrilnega sintana in  $\text{NH}_2$ -skupino kolagena<sup>19</sup>, drugi način, ki je možen le pri usnju, strojenem z mineralnimi strojili, npr. s Cr-solmi, pa je vezava akrilnega sintana posredno preko kromovega kompleksa, s katerimi tvori stabilne kelate<sup>20,21</sup> (Slika 1). Tako vezanega polimernega mastilnega sredstva z ekstrakcijo z organskimi topili ali s pranjem ne moremo odstraniti iz usnja.

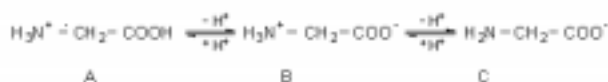
Zaradi funkcionalnih skupin v strukturi kolagena oz. usnjene snovi in v PMS so v sistemu možne kovalentne in ionske vezave ter nekovalentne interakcije, ki so zaradi močno polarne medija, vode, v katerem maščenje poteka, lahko tudi močnejše izražene. Čeprav so nekatere raziskave pokazale, da afiniteta akrilnega kopolimera do kolagena ni velika<sup>18</sup>, smo interakcije med posameznimi PMS in kolagenom oz. usnjeno snovjo študirali na modelu, pri katerem smo namesto kolagena uporabili glicin. Tako kot za kolagen je tudi za glicin značilna njegova amfoternost<sup>17</sup>: pri nizkem pH je amino skupina protonirana, glicin deluje kot dvobazna kislina (A), pri pH nad 12 je osnovna oblika aminokarboksilatni anion (C), pri pH 5,97 (izoelektrična točka) pa je glicin v obliki notranje soli ali "zwitter iona" (B) (Slika 2). Vezava kislih in bazičnih radikalov je odvisna od pH okoličnice.

Ker je za postopek maščjenja najprimernejši pH 6, pri katerem je glicin v električno nevtralni obliki, predpostavljamo, da bo pri modelnem poskusu maščjenja glicina s PMS prišlo predvsem do interakcij med  $\text{NH}_3^+$ -



**Slika 1:** Shematski prikaz vezave akrilnega kopolimera na kromovo usnje; a kolagen; b vezava Cr strojila na kolagen; c vezava akrilnega kopolimera (AK) na kolagen

**Figure 1:** The scheme of bonding of acrylic syntan onto chrome leather, a. collagen; b. bonding of Cr onto collagen; c. bonding of acrylic syntan (AK) onto collagen



**Slika 2:** Prikaz amfoternega značaja glicina; A - nizek pH, protonirana amino skupina; B - pH = 5,97, "zwitter ion" (notranja sol); C - pH > 12, amino karboksilatni anion

**Figure 2:** The scheme of amphoteric nature of glycine, A - low pH, protonated amine group; B - pH = 5.97, zwitter ion; C - pH > 12, amine-carboxylate anion

skupinami glicina (oblika B) in v vodi disociiranimi COO<sup>-</sup>-skupinami PMS.

## 3 EKSPERIMENTALNO DELO

### 3.1 Materiali

Glicin,  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ , bel prah, topen v vodi, (FLUKA)

Pripravili smo 10-odstotno raztopino glicina v destilirani vodi.

Polimerna mastilna sredstva, PMS-1, 2, 3 in 4, (Rohm and Haas)<sup>22</sup>

Osnovno sestavo smo opredelili s klasičnimi in instrumentalnimi metodami<sup>16</sup>.

### 3.2 Metoda

Infrardeča spektroskopija, horizontalna ATR (HATR), metoda RATIO<sup>23</sup>, ki omogoča delo v vodnih sistemih. Aparatura Perkin-Elmer FTIR 1725 X.

Premike trakov smo ovrednotili s primerjalnimi spektri glicina<sup>24,25</sup> in z literaturo<sup>26-28</sup>, ki obravnava interakcije N-H in C=O-skupin.

### 3.3 Modelni sistem glicin-polimerno mastilno sredstvo

10-odstotni vodni raztopini glicina smo dodali 15% PMS na maso glicina, s sodo bikarbono ( $\text{NaHCO}_3$ ) uravnali pH na 6, mešali 1 uro pri 60°C in nato pustili še 24 ur pri sobni temperaturi.

### 3.4 Študij interakcij

S HATR-IR-spektroskopijo smo posneli spektre 10-odstotne vodne raztopine glicina, vseh štirih vzorcev PMS v originalni obliki in po postopku 3.3 maščjenega glicina. Na osnovi razlik oz. premikov trakov v območju N-H in C=O valenčnih nihanj v IR-spektrih glicina, obdelanega s posameznim PMS, smo ocenili intenzivnost interakcij.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

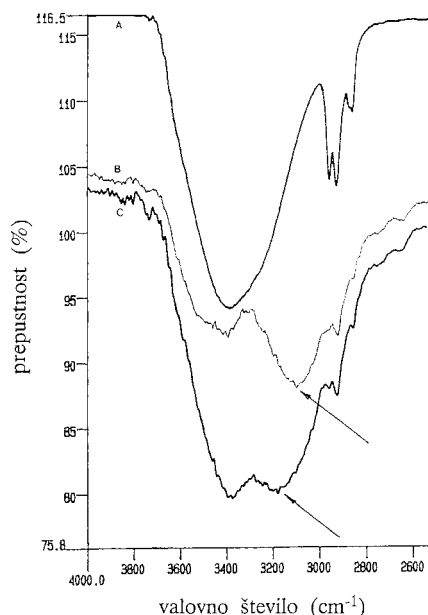
IR-spekter glicina (pH 6,0) kaže trakove, značilne za disociirane karboksilne in protonirane amino skupine. N-H valenčno nihanje skupine  $\text{NH}_3^+$  kaže močno absorpcijo v območju valovnega števila 3130-3030  $\text{cm}^{-1}$ , protoni-

rane amino skupine pa prispevajo tudi k absorpciji v območju 1600-1590  $\text{cm}^{-1}$  (amidni trak I) in 1550-1480  $\text{cm}^{-1}$  (amidni trak II). Ionizirane karboksilne skupine absorbirajo v območju 1600-1560  $\text{cm}^{-1}$  in prispevajo k amidnemu traku I<sup>24,25</sup>.

IR spektri PMS kažejo značilne trakove valenčnega nihanja C-H v območju valovnega števila 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$ , karbonylne skupine v območju 1750-1690  $\text{cm}^{-1}$  ter karboksilatne skupine v območju 1600-1550  $\text{cm}^{-1}$  in C-O-C-alifatskega estra v območju 1270-1150  $\text{cm}^{-1}$ <sup>29</sup>.

Za študij interakcij med  $\text{NH}_3^+$ -skupinami glicina in disociiranimi COOH-skupinami PMS je, zaradi svoje kompleksne narave, amidni trak I manj primeren, ker so njegove spremembe zaradi interakcij manj izrazite<sup>28,30</sup>. N-H valenčno nihanje pa je za vodikovo vezanje zelo občutljivo in zato smo predpostavili, da bodo spremembe tega traku v IR-spekttru glicina po obdelavi s PMS najbolj opazne. Ker je narava N-H valenčnega nihanja taka, da je trak širok, pa je spremembe traku težje natančno ovrednotiti<sup>30</sup>. Pri študiju vodikovih vezi v poliamidih z IR<sup>28,31</sup> so opazili dva pojavi: premik vrha in spremembo intenzitete (višine in ploščine) traku N-H. Ker je intenziteta v veliki meri odvisna od absorpcijskega koeficienta, ki je odvisen tudi od vodikove vezi, te odvisnosti pa ne poznamo, smo interakcije v našem modelu ocenili glede na premik traku N-H<sup>28</sup>.

IR-spektri glicina, obdelanega s posameznimi PMS, kažejo premik širokega traku med 3300  $\text{cm}^{-1}$  in 2900  $\text{cm}^{-1}$  (Sliki 3 in 4). Premiki so navedeni v tabeli 1. Ugotovili smo, da interakcije povzročijo premik vrha traku N-H proti nižjim (PMS-1 in 4) in k višjim valovnim številom (PMS-2 in 3), kar kaže na šibkejšo oz. intenzivnejšo interakcije med N-H in C=O<sup>26-28</sup>.



**Slika 3:** IR-spektri v območju N-H-trakov; A - PMS-3, originalni vzorec; B - glicin, 10% raztopina; C - glicin, obdelan s PMS-3

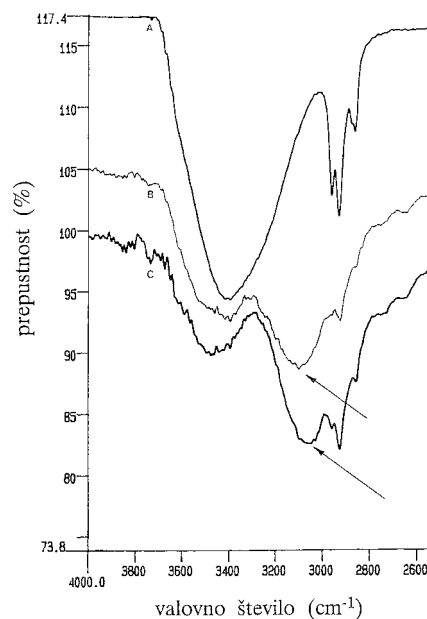
**Figure 3:** IR spectra; the region of N-H bands; A - PMS-3, original sample; B - glycine, 10% aqueous solution; C - glycine after treatment with PMS-3

**Tabela 1:** Premiki trakov N-H po obdelavi glicina s PMS in kislinsko število PMS

**Table 1:** Shifts of N-H bands of glycine after treatment with PMS and acid number of PMS

Vzorec	Valovno število ( $\text{cm}^{-1}$ )	Kislinsko število PMS (mg KOH/g vzorca)
glicin	3100	-
glicin s PMS-1	3057	0,199
glicin s PMS-2	3132	0,193
glicin s PMS-3	3178	0,090
glicin s PMS-4	3074	0,174

Relativno intenziteto interakcij pri obdelavi s štirimi PMS, ki smo jo določili z IR- meritvami na modelu, smo primerjali z ugotovitvami učinkovitosti posameznih PMS na usnju<sup>13-16</sup>. Ugotovljene interakcije so v skladu s kemijsko sestavo PMS. Na modelu smo najšibkejše interakcije ugotovili pri uporabi PMS-3 (slika 3), ki ima v primerjavi z drugimi PMS najnižji delež akrilne kisline (tudi najnižje kislinško število); delež COOH-skupin, ki so vključene v interakcije, je manjši, interakcije so šibkeje izražene. Sledi PMS-2, ki ima v sestavi višji delež akrilne kisline, vendar je akrilna kislina le 20-30% nevtralizirana. Močnejše interakcije smo ugotovili pri modelu maščena s PMS-4, ki se v praksi v celoti veže na usnjeno snov in daje zelo dobre mastilne in hidrofobne učinke. Kislinško število je relativno visoko, akrilna kislina pa skoraj v celoti nevtralizirana, v vodi dobro disociira in interakcije z  $\text{NH}_3^+$ -skupinami glicina so lahko močne. Najmočnejše so izražene interakcije pri modelu maščena s PMS-1 (slika 4), ki ima visok delež akrilne kisline in visoko kislinško število. PMS-1 deluje na usnju izrazito polnilno, delno tudi hidrofobira, delež



**Slika 4:** IR-spektri v območju N-H-trakov; A - PMS-1, originalni vzorec; B - glicin, 10% raztopina; C - glicin, obdelan s PMS-1

**Figure 4:** IR spectra; the region of N-H bands; A - PMS-1, original sample; B - glycine, 10% aqueous solution; C - Glycine after treatment with PMS-1

kemijsko vezanega mastilnega sredstva pa je majhen. To kaže, da so prav interakcije med NH<sub>2</sub>-skupinami kolagena in COO-skupinami PMS-1 odločilne za navze-manje mastilnega sredstva.

Čeprav se relativne intenzitete interakcij pri obdelavi glicina s štirimi PMS različne kemijske sestave ujemajo tudi z lastnostmi dodelanega usnja, različne učinkovitosti posameznega PMS ne moremo pripisati le oziroma predvsem interakcijam s kožno snovjo. Iz prakse je namreč poznana vloga kromovega kompleksa, v katerega se lahko vežejo različna dodelavna sredstva. Čeprav modelnega poskusa mašččenja strojenega glicina nismo mogli izvesti menimo, da je za uspešnost mašččenja odločujoča stopnja vezanja posameznega PMS v kromov kompleks.

## 5 UGOTOVITVE

Z modelnimi poskusi obdelave glicina s polimernimi mastilnimi sredstvi smo z IR-spektroskopijo preverili in ocenili interakcije med reaktivnimi skupinami obeh spojin. Intenziteta interakcij se je spreminjala skladno s sestavo posameznega polimernega mastilnega sredstva oz. z deležem monomerne komponente, ki je v polimernih mastilnih sredstvih nosilka COOH-skupin. Ker v praksi mastimo strojeno usnje, menimo, da imajo interakcije, ki smo jih ugotovili in ocenili njihovo relativno intenziteto z navedenimi modelnimi poskusi, manjši vpliv na učinkovitost posameznega polimernega mastilnega sredstva kot pa sposobnost vezanja v kromove komplekse.

## Zahvala

Raziskave so del projekta Polimeri in polimerne mreže v usnjarski tehnologiji (J2-5157), ki ga je financiralo Ministrstvo za znanost in tehnologijo Republike Slovenije, za kar se zahvaljujemo.

## 6 LITERATURA

<sup>1</sup> K. Faber, Gerbmittel, Gerbung, Nachgerbung, Bibliothek des Leders, Band 3, Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1985

- <sup>2</sup> M. Hollstein, Entfetten, Fetten und Hydrophobieren, Bibliothek des Leders, Band 4, Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1987
- <sup>3</sup> K. Bienkiewicz, Physical Chemistry of Leather Making, Robert E. Kreiger Publishing Co., Malabar (Florida), 1983
- <sup>4</sup> European Patent Application, EP 0 372 746 A2, 21.11.1989
- <sup>5</sup> European Patent Application, EP 0 498 634 A2, 5.2.1992
- <sup>6</sup> J. J. Hodder, A. El A'mma, P. M. Lesko, *XXI. Congresso IULTCS*, Barcelona, (1991) 825
- <sup>7</sup> A. El A'mma, J. J. Hodder, P. M. Lesko, *JALCA*, 88 (1993) 330
- <sup>8</sup> A. El A'mma, J. J. Hodder, P. M. Lesko, *JALCA*, 86 (1991) 1
- <sup>9</sup> G. Ward, *Leather*, 187 (1995) 30
- <sup>10</sup> J. R. Barlow, *JALCA*, 88 (1993) 217
- <sup>11</sup> J. J. Hodder, A. El A'mma, P. M. Lesko, *JALCA*, 86 (1991) 334
- <sup>12</sup> H. Birkhofer, *Das Leder*, 10 (1996) 213
- <sup>13</sup> V. Makovec-Črnilogar, I. Anžur, S. Orešnik, A. Gantar, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 1-2, 163
- <sup>14</sup> V. Makovec-Črnilogar, I. Anžur, S. Orešnik, A. Gantar, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 30 (1996) 1-2, 95
- <sup>15</sup> V. Črnilogar, I. Anžur, S. Orešnik, A. Gantar, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 31 (1997) 1-2, 167
- <sup>16</sup> V. Črnilogar, *Magistrsko delo*, Sestava in učinkovitost nove generacije polimernih mastilnih sredstev, Ljubljana, 1997
- <sup>17</sup> F. A. Carey, Organic Chemistry, McGraw-Hill Book Company, 1987
- <sup>18</sup> B. Magerkurth, *Das Leder*, 35 (1987) 183
- <sup>19</sup> E. Heidemann, P. Darlapp, S. Richter, *Das Leder*, 40 (1989) 234
- <sup>20</sup> L. Sheng, W. Deqing, Z. Zonghui, Z. Shenjing, Z. Xinming, *JALCA*, 84 (1989) 79
- <sup>21</sup> F. Knaflič, *XIX. Congress IULTCS*, Melbourne, (1987) 20
- <sup>22</sup> Technical Data and Preliminary Application Notes, Rohm and Haas Company, 1992
- <sup>23</sup> M. W. Urban, Fourier Transform Infrared and Raman Spectroscopy of Water Soluble Polymers, v *Polymers in Aqueous Media*, J. E. Glass, eds. American Chemical Society, Washington DC, 1989
- <sup>24</sup> C. J. Poucher, The Aldrich Library of Infrared Spectra, Aldrich Chemical Company, 1970
- <sup>25</sup> A. Gantar, *Doktorska disertacija*, Modifikacija kolagena z metodo cepjenja, Ljubljana, 1987
- <sup>26</sup> A. Mirčeva, T. Malavašič, U. Osredkar, *J. Mol. Struct.*, 219 (1990) 371
- <sup>27</sup> C. S. P. Sung, N. S. Schneider, *Macromolecules*, 8 (1975) 68
- <sup>28</sup> D. J. Skrovanek, S. E. Howe, P. C. Painter, M. M. Coleman, *Macromolecules*, 18 (1985) 1676
- <sup>29</sup> O. Hummel, F. Scholl, Atlas der Polymer und Kunststoff-Analyse, Band 1, Verlag Chemie, 1984
- <sup>30</sup> E. Peggion, M. Goodman, Polypeptide, v *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. Wiley and Sons, New York, 1988
- <sup>31</sup> D. J. Skrovanek, P. C. Painter, C. C. Colemann, *Macromolecules*, 29 (1986) 699