

**А. В. ЗАЄЦЬ**

здобувач кафедри біотехнології, шкіри та хутра  
Київський національний університет технологій та дизайну  
ORCID: 0009-0006-9977-6109

**О. А. АНДРЕЄВА**

доктор наук з технології шкіри та хутра, професор,  
професор кафедри біотехнології, шкіри та хутра  
Київський національний університет технологій та дизайну  
ORCID: 0000-0001-8374-2306

## ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АКРИЛОВИХ ПОЛІМЕРІВ ДЛЯ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРИ

*На сьогоднішній день стала діяльність вітчизняних підприємств галузі значною мірою залежить від надходження імпортованих хімічних матеріалів для обробки шкіри. Виходячи з недостатньо повного освітлення їх будови та властивостей у проспектах та рекламній продукції фірм-виробників, більш докладне дослідження цих матеріалів є важливим аспектом у розумінні технологічних процесів та прогнозуванні ефективності їх проведення.*

*З урахуванням особливої місії рідинного оздоблення у післядубильному формуванні структури та властивостей дерми, на підставі аналізу останніх практичних здобутків і теоретичних підходів у шкіряному виробництві сформульовано мету даної роботи – дослідження будови та властивостей сучасних комерційних матеріалів для рідинного оздоблення у вигляді акрилових полімерів Syntan RS 540 та Bioplen TM, призначених для додублювання-наповнювання шкіри.*

*Експериментально встановлено основні фізико-хімічні властивості зазначених засобів, їх сумісність з поширеними на практиці хімічними матеріалами для обробки шкіри. Сумісність полімерів з колагеном дерми показана на прикладі желатину (як моделі та похідної колагену) під час визначення температури плавлення, а також шляхом обробки шкіряного напівфабрикату Vet блу, одержаного зі шкури великої рогатої худоби за діючою методикою. Доведено, що у порівнянні з Bioplen TM використання у додублюванні-наповнюванні полімеру Syntan RS 540 покращує показники міцності, видовження та виходу Красу по товщині. За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень встановлено поліфункціональну природу полімерних сполук. Одержані результати будуть використані при створенні технології виробництва шкір сучасного асортименту, оскільки сприятимуть визначенню закономірностей процесів рідинного оздоблення, удосконаленню технологічного регламенту, і, нарешті, більш раціональному використанню сировинно-матеріальних ресурсів.*

**Ключові слова:** акрилові полімери, будова, властивості, желатин, колаген, шкіра, рідинне оздоблення.

**A. V. ZAIETS**

Degree Applicant at the Department of Biotechnology, Leather and Fur  
Kyiv National University of Technology and Design  
ORCID: 0009-0006-9977-6109

**O. A. ANDREYEVA**

Doctor of Science in Technology of Leather and Fur, Professor,  
Professor at the Department of Biotechnology, Leather and Fur  
Kyiv National University of Technology and Design  
ORCID: 0000-0001-8374-2306

## RESEARCH OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ACRYLIC POLYMERS FOR LEATHER LIQUID FINISHING

*To date, the activity of domestic enterprises in the industry largely depends on the arrival of imported chemical materials for leather processing. Based on the insufficiently complete illumination of their structure and properties in the prospectuses and advertising products of manufacturing companies, a more detailed study of these materials is an important aspect in understanding technological processes and predicting the effectiveness of their implementation.*

*Taking into account the special mission of liquid finishing in the post-tanning formation of the structure and properties of the dermis, on the basis of the analysis of the latest practical achievements and theoretical approaches in leather production, the purpose of this work is formulated – the research of the structure and properties of modern commercial materials for liquid finishing in the form of acrylic polymers Syntan RS 540 and Bioplen TM, intended for skin retanning and filling. The main physico-chemical*

*properties of the mentioned products, their compatibility with the main chemical materials for skin treatment have been established experimentally. The compatibility of polymers with collagen of the dermis is shown on the example of gelatin (as a collagen model and derivative) during the determination of the melting point, as well as by processing the Wet Blue leather semi-finished product obtained from the cattle hide according to the current method. It has been proven that in comparison with Bioplen TM, the use of Syntan RS 540 polymer in retanning and filling improves the indicators of strength, elongation and yield of the Crust in thickness. According to the results of IR spectroscopic research, the polyfunctional nature of polymer compounds was established. The obtained results will be used in the creation of technology for the production of leathers of a modern range, as they will contribute to the determination of the laws of liquid finishing processes, the improvement of technological regulations, and, finally, more rational use of raw material resources.*

**Key words:** acrylic polymers, structure, properties, gelatin, collagen, leather, liquid finishing.

### Постановка проблеми

В умовах ринкової економіки одержання необхідного рівня споживчих та експлуатаційних властивостей шкіряних виробів за умови економного витрачання матеріальних та енергетичних ресурсів під час їх виготовлення неможливе без продуманого вибору матеріалів та способів обробки, які забезпечуватимуть ці вимоги. Через незадовільний стан хімічної бази робота вітчизняних галузевих підприємств значною мірою пов'язана з надходженням імпортованих матеріалів для обробки шкіри. Проте, у проспектах та рекламній продукції фірм-виробників не завжди надається достатня та об'єктивна інформація щодо запропонованих засобів. Тому, дослідження будови та властивостей останніх є важливим аспектом у розумінні технологічних процесів та прогнозуванні результатів їх проведення.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

З практики шкіряного виробництва добре відомо, що після процесу дублення процесам рідинного оздоблення відводиться особлива місія у формуванні структури та властивостей шкіри. Головним чином, це стосується процесів жирування та додублювання-наповнювання, як найбільш відповідальних за міцність, м'якість, комфортність, наповнення та інші важливі характеристики шкіряних матеріалів.

Аналіз чисельних досліджень вітчизняних та зарубіжних вчених [5; 2; 12; 15], а також результати власних доробок [9; 7; 4; 6] вказують на те, що вибір хімічних матеріалів для проведення даної технологічної стадії має закріпити ефект попередніх обробок, з одного боку, й забезпечити очікуваний ефект від майбутніх дій, з іншого. Одними з найбільш перспективних матеріалів для додублювання-наповнювання вважаються полімерні сполуки на базі ненасичених карбонових кислот, використання яких сприяє більш раціональному використанню сировинно-матеріальних ресурсів та покращенню складу відпрацьованих робочих розчинів, а отже, і промислових стоків [11; 16; 14; 10]. З метою розширення асортименту готової продукції і хімічних матеріалів для її виготовлення виникає нагальна потреба у пошуку сучасних ефективних засобів, що, у свою чергу, обумовлює необхідність визначення хімічної природи, властивостей і технологічних можливостей хімічних реагентів нового покоління.

### Формулювання мети дослідження

Метою роботи є дослідження будови та властивостей сучасних комерційних матеріалів для рідинного оздоблення у вигляді акрилових полімерів, призначених для додублювання-наповнювання шкіри. За об'єкт дослідження обрано два полімерних матеріали промислового походження: Syntan RS 540 (фірма-виробник Smit & Zoon, Нідерланди) та Bioplen TM (фірма-виробник Biokimica, Італія). Для реалізації поставленої мети у роботі використали традиційні та сучасні фізико-хімічні та інструментальні методи аналізу.

### Викладення основного матеріалу дослідження

Основні показники акрилових полімерів наведені у табл. 1, з якої видно, що вони обидва мають аніонну природу і являють собою рідини різної густини, добре розчинні у воді та сумісні з поширеними хімічними матеріалами для обробки шкіри.

Сумісність полімерів з колагеном дерми оцінювали на прикладі желатину (як моделі та похідної колагену) під час визначення температури плавлення, а також за результатами обробки шкіряного напівфабрикату Вет блу, одержаного зі шкури ВРХ за відомою методикою. При визначенні температури плавлення желатину, яка характеризує міцність зв'язків між желатином та застосовуваним для обробки матеріалом (у даному випадку полімером), встановлено підвищення цього показника на 2 °C у разі використання Syntan RS 540 (рис. 1), що вказує на дещо більшу взаємодію у системі (желатин-Syntan RS 540), ніж у системі (желатин-Bioplen TM).

Таблиця 1

Основні показники досліджуваних матеріалів

Показник (характеристика)	Syntan RS 540	Bioplen TM
1	2	3
Зовнішній вигляд	менш густа прозора безбарвна рідина	більш густа рідина бурштинового кольору
Хімічна природа	акриловий полімер	акриловий полімер
Заряд (природа)	аніонний	аніонний
Розчинність у воді	добра	добра
Сухий залишок, %	26,0	22,4
pH 10 %-ого розчину	5,0 ±	6,0 ±
Стійкість до дії:		
– кислот	+	+*
– дубильних сполук хрому	+	+*
– рослинних дубителів	+	+*
– жирувальних, у тому числі модифікованих, речовин	+	+*

\* стійкий до значення pH 4,0.

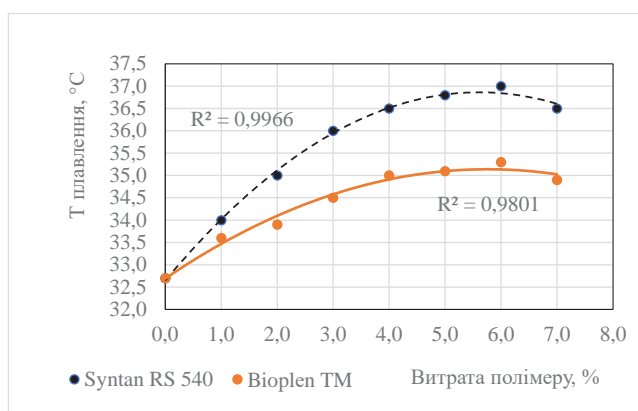


Рис. 1. Вплив полімерів на температуру плавлення желатину

Для з'ясування технологічних можливостей досліджуваних полімерних сполук провели обробку напівфабрикату Вет блу за відомою схемою [3]: промивання – нейтралізація – промивання – жирування – додублювання-наповнювання із заміною танідів квебрахо на акриловий полімер – промивання. При цьому умови обробки дослідних груп відрізнялися лише видом полімеру під час проведення додублювання-наповнювання за таких параметрів: РК 1, температура 35–40 °С, тривалість 1,0 год, витрата полімеру 2,0% у перерахунку на сухий залишок; перемішування постійне.

Під час експерименту ніяких ускладнень не виникало, а одержаний Краст (шкіра до покриття) мав чисту лицьову та бахтарм'яну поверхню, приймний гриф. Після сушіння та витягування зразки шкіри піддавали фізико-механічним випробуванням, на підставі яких було встановлено, що використання полімеру Syntan RS 540 у порівнянні з Bioplen TM покращує показники шкіри (табл. 2): так, показник міцності шкіри в цілому  $\sigma_p$  підвищується на 7,7% відн., міцності лицьового шару  $\sigma_l$  на 12,7% відн., видовження при напруженні 10 МПа на 6,6% відн., виходу по товщині на 10,7% відн., коефіцієнту розподілу в різних напрямках шкіри в 1,1–1,4 рази. Зменшення різниці між показниками міцності шкіри в цілому та міцності її лицьового шару (на 5,35% відн.) дозволяє передбачити більш рівномірний розподіл компонентів у структурі дерми, отже, й більший вихід по площі і більш раціональне використання дефіцитної шкірсировини.

ІЧ-спектроскопічні дослідження полімерів проводили на приладі Spectrum VX Perkin Elmer (США) в діапазоні частот 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Для реєстрації ІЧ-спектрів одну краплю полімеру розміщали між двома таблетками бромиду калію. Інтерпретацію одержаних спектрів виконували на підставі відкритих першоджерел з інфрачервоної спектроскопії [1; 13; 8].

Таблиця 2

## Показники Красту (шкіри до покриття)

Показник	Syntan RS 540	Bioplen TM
Межа міцності при розтягу $\sigma_p$ 10 МПа	1,30	1,20
Міцність лицьового шару $\sigma_l$ 10 МПа	1,26	1,10
$\Delta s = 100 \times ((\sigma_p - \sigma_l) / \sigma_p)$ , %	3,1	8,3
Видовження при напруженні 10 МПа $\eta$ , %	35,0	32,7
Підвищення виходу по товщині, %	16,8	15,0
Коефіцієнт рівномірності розподілу $\sigma_p$	0,62	0,59
Коефіцієнт рівномірності розподілу $\sigma_l$	0,60	0,44
Коефіцієнт рівномірності розподілу $\eta$	0,70	0,61

На наявність у структурі полімерів певних функціональних угруповань вказує присутність на спектрах піків, яким відповідають (рис. 2):

- валентні коливання ОН-груп карбонових кислот (уширена смуга в області частот 3300  $\text{cm}^{-1}$ , вузька смуга в області  $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ );
- валентні коливання групи С=C алкенів (1639  $\text{cm}^{-1}$ );
- валентні коливання групи СО карбонових кислот ( $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$ );
- деформаційні коливання групи ОН спиртів ( $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$ ) тощо.

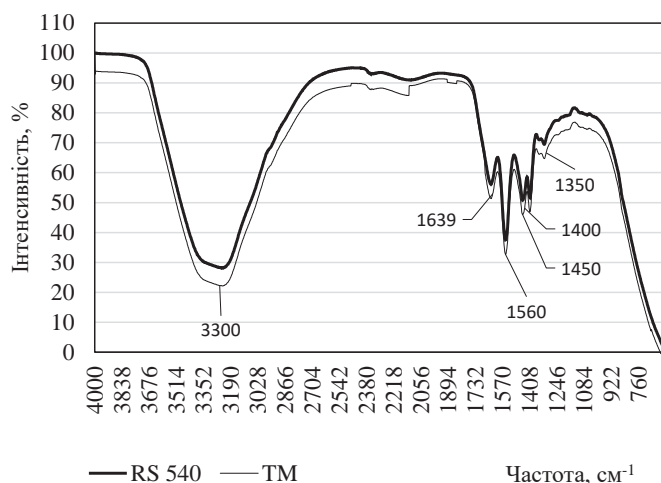


Рис. 2. Вихідні спектри полімерів

Зазначене свідчить про поліфункціональну природу досліджуваних полімерних сполук і дає підставу для припущення їх взаємодії з колагеном. У подальшому планується підтвердити це припущення шляхом дослідження особливостей взаємодії у системі (желатин-полімер).

## Висновки

Досліджено будову та властивості сучасних комерційних матеріалів для рідинного оздоблення шкір у вигляді акрилових полімерів. Встановлено їх основні фізико-хімічні властивості, сумісність з поширеними на практиці хімічними матеріалами для обробки шкіри. Сумісність полімерів з колагеном дерми показана на прикладі желатину (як моделі та похідної колагену) під час визначення температури плавлення, а також шляхом обробки шкіряного напівфабрикату Вет блу зі шкіри ВРХ. Експериментально встановлено, що використання для додублювання-наповнювання Syntan RS 540 у порівнянні з Bioplen TM покращує показники міцності, видовження та виходу Красту по товщині. За результатами ІЧ-спектроскопічних досліджень виявлено поліфункціональну природу задіяних у роботі полімерних сполук. У подальшому плануються ІЧ-спектроскопічні дослідження системи «желатин-полімер».

Одержані результати будуть використані при створенні технології виробництва шкір сучасного асортименту, оскільки сприятимуть визначенню закономірностей процесів рідинного оздоблення, удосконаленню технологічного регламенту, і, як результат, більш раціональному використанню сировинно-матеріальних ресурсів.

## Список використаної літератури

1. Воронов С. А., Дончак В. А., Когут А. М. Органічна хімія. Львів: Львівська політехніка, 2021. 488 с.

2. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали : монографія. Київ : Фенікс, 2013. 268 с.
3. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
4. Заєць А., Андреева О. Традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2023. № 4 (323). С. 131–138. DOI: 10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-137
5. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів : монографія / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2012. 342 с.
6. Ніконова А. В., Андреева О. А. Ресурсоощадна технологія виробництва одягових шкір : монографія. Київ : КНУТД, 2023. 172 с.
7. Первая Н. В., Андреева О. А., Лошкарёва І. І. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету. Серія: Технічні науки*. 2019. № 5 (277). С. 126–133. DOI: <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2019-277-5-126-133>
8. Сучасні методи ідентифікації хімічних сполук / уклад. Г. Л. Юсіна. Краматорськ : ДДМА, 2020. 102 с. URL: [http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127\\_SMIXS\\_Lab.pdf](http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127_SMIXS_Lab.pdf) (дата звернення: 25.01.2024).
9. Andreyeva O., Maistrenko L. The investigation of new polymeric compounds for leather treatment. *Acta tehnica corviniensis – Bulletin of Engineering*. 2014. Tome VII. P. 23–26. URL: <https://acta.fih.upt.ro/pdf/archive/ACTA-2014-2.pdf> (дата звернення: 25.01.2024).
10. Canudas M., Menna N., Torrelles A., de Pabloa J., Morera J. M. Novel approaches in the use of polyacrylate ester-based polycarboxylates (PCEs) as leather retanning agents. *Materials Advances*. 2020. No. 1. P. 3378–3386. DOI: 10.1039/D0MA00507J
11. Jianzhong M., Hua L. Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. Vol. 103 (11). P. 363–369. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3089/2361> (дата звернення: 25.01.2024).
12. Sathish M., Subramanian B., Rao J. R., Fathima N. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. Vol. 114 No. 3. P. 94–102. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1586>
13. Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., Bryce D. L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8th ed. Wiley, 2014. 464 p.
14. Tian Z., Ma J., Liu Q., Zhang H. Preparation and application of novel amphoteric acrylic retanning agents to improve dye absorption. *Reaction Chemistry & Engineering*. 2023. No. 3. 00221. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2RE00221C>
15. Zarlok J., Kowalska M., Smiechowski K. Effect of the type of retanning on hygienic properties of crust leathers. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. Vol. 101 (1). P. 21–26. URL: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6962555>
16. Zou X., Wu H., Ye Q. Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent. *Shiyu Huagong (Petrochemical Technology)*. 2009. Vol. 38 (12). P. 1327–1330.

#### References

1. Voronov, S. A., Donchak, V. A., & Kohut, A. M. (2021). *Orhanichna khimiia [Organic chemistry: textbook]*. Lviv: Lvivska politekhnika [in Ukrainian].
2. Hryshchenko, I. M. Danylkovych, A. H., & Mokrousova, O. R. (2013). *Polifunktsionalni shkiriani materialy [Polyfunctional leather materials] [Monograph]*. Kyiv: Feniks [in Ukrainian].
3. Danylkovych, A. H., Mokrousova, O. R., & Okhmat, O. A. (2009). *Tekhnolohiia i materialy vyrobnytstva shkiry [Technology and materials of leather production]*. Kyiv: Feniks [in Ukrainian].
4. Zaiets, A., & Andreieva, O. (2023). *Tradytiini pidkhody i novitni rozrobky v oblasti ridynnoho ozdoblennia naturalnoi shkiry [Traditional approaches and the latest developments in the field of liquid decoration of natural leather]*. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Serii: Tekhnichni nauky*. № 4 (323). P. 131–138. DOI: 10.31891/2307-5732-2023-323-4-131-137 [in Ukrainian].
5. *Innovatsiini tekhnolohii vyrobnytstva shkirianykh i khutrovyykh materialiv ta vyrobiv [Innovative technologies for the production of leather and fur materials and products] (2012)*. [Monograph] / ed. A. H. Danylkovycha. Kyiv: Feniks [in Ukrainian].
6. Nikonova, A. V., & Andreieva, O. A. (2023). *Resursooshchadna tekhnolohiia vyrobnytstva odiahovykh shkir [Resource-saving technology for the production of clothing skins] [Monograph]*. Kyiv: KNUITD [in Ukrainian].
7. Pervaia, N. V., Andreieva, O. A., & Loshkarova, I. I. (2019). *Suchasni trendy vdoskonalennia protsesiv ridynnoho ozdoblennia shkiry [Modern trends in the improvement of liquid skin finishing processes]*. *Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Serii: Tekhnichni nauky*. № 5 (277). P. 126–133. DOI: <https://www.doi.org/10.31891/2307-5732-2019-277-5-126-133> [in Ukrainian].

8. Suchasni metody identyfikatsii khimichnykh spoluk [Modern methods of identification of chemical compounds] (2020). / comp. H. L. Yusina. Kramatorsk: DDMA URL: [http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127\\_SMIXS\\_Lab.pdf](http://www.dgma.donetsk.ua/docs/kafedry/hiop/metod/127_SMIXS_Lab.pdf) [in Ukrainian].
9. Andreyeva, O., & Maistrenko, L. (2014). The investigation of new polymeric compounds for leather treatment. *Acta tehnica corviniensis – Bulletin of Engineering*. Tome VII. P. 23–26. URL: <https://acta.fih.upt.ro/pdf/archive/ACTA-2014-2.pdf> [in English].
10. Canudas, M., Menna, N., Torrelles, A., de Pablo, J., & Morera, J. M. (2020). Novel approaches in the use of polyacrylate ester-based polycarboxylates (PCEs) as leather retanning agents. *Materials Advances*. No. 1. P. 3378–3386. DOI: 10.1039/D0MA00507J [in English].
11. Jianzhong, M., & Hua, L. (2008). Elasticity studies on leather retanned with various types of acrylic polymers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. Vol. 103 (11). P. 363–369. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/3089/2361> [in English].
12. Sathish, M., Subramanian, B., Rao, J. R., & Fathima, N. (2019). Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. Vol. 114 No. 3. P. 94–102. URL: <https://journals.uc.edu/index.php/JALCA/article/view/1586> [in English].
13. Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*. 8th ed. Wiley [in English].
14. Tian, Z., Ma, J., Liu, Q., & Zhang, H. (2023). Preparation and application of novel amphoteric acrylic retanning agents to improve dye absorption. *Reaction Chemistry & Engineering*. No. 3. 00221. DOI: <https://doi.org/10.1039/D2RE00221C> [in English].
15. Zarlok, J., Kowalska, M., & Smiechowski, K. (2017). Effect of the type of retanning on hygienic properties of crust leathers. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. Vol. 101 (1). P. 21–26. URL: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=6962555> [in English].
16. Zou, X., Wu, H., & Ye, Q. (2009). Synthesis and properties of maleic acid monoester-methacrylate-methacrylic acid terpolymer as retanning fat-liquor agent. *Shiyu Huagong (Petrochemical Technology)*. Vol. 38 (12). P. 1327–1330 [in English].