

УДК 675.043.3/.8

ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЄВА О. А.

Київський національний університет технологій та дизайну

ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ ХІМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ РІДИННОГО ОЗДОБЛЕННЯ ШКІРИ

Мета. Дослідити фізико-хімічні властивості, структуру та особливості взаємодії з колагеном комерційних матеріалів нового покоління для встановлення можливості їх використання у якості додублюючих або інших реагентів у рідинному оздобленні шкіри.

Методика. Для визначення властивостей та структури досліджуваних матеріалів використано поширені, а також сучасні аналітичні та інструментальні методи дослідження (титриметричний, віскозиметричний, інфрачервоної спектроскопії, візуального спостереження).

Результат. Наведено результати оцінювання структури та фізико-хімічних властивостей нових промислових матеріалів у вигляді двох додублюючих засобів *Retanal RCN 40*, синтезованого на основі аніонного акрилового полімеру (фірма-виробник *Cromogenia Units*, Іспанія) та *Retanal LMV 100*, одержаного на основі меламіну, а також синтану-нейтралізатора (фірма-виробник *Cromogenia Units*, Іспанія) *Politan BN* на основі ароматичних сполук (фірма-виробник *Codyeco S.p.a.*, Італія). Проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження цих матеріалів та обробленого ними хромованого волокнистого препарату колагену. Визначено характер та зміну оптичної густини смуг поглинання на спектrogramах білка в залежності від виду задіяних у роботі матеріалів. Встановлено, що досліджувані матеріали взаємодіють переважно з азотовмісними, гідроксильними та пероксидними групами колагену.

Наукова новизна. Досліжено особливості взаємодій, які відбуваються у системі «колаген – хімічний реагент» за наявності нових хімічних матеріалів синтетичного походження, призначених для рідинного оздоблення шкіри.

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

Ключові слова: шкіряне виробництво, хімічні матеріали, властивості, структура, ІЧ-спектроскопія.

Вступ. Унікальні естетичні, фізико-механічні та гігієнічні властивості натуральної шкіри роблять її ідеально придатним матеріалом для виготовлення найрізноманітніших виробів [1]. Надання необхідних функціонально-споживчих властивостей готовій продукції відбувається на всіх етапах шкіряного виробництва, одним з найбільш відповідальних з яких є рідинне оздоблення [2-3]. Для ефективного проведення останнього необхідно мати чітке уявлення про особливості хімічної природи та властивості застосованих реагентів, їх сумісність з колагеном та іншими застосованими реагентами. З цією метою проводяться всебічні дослідження матеріалів з використанням різних методів. Одним з поширених сучасних методів є інфрачервона спектроскопія, доцільність застосування якої для аналізу жиравильних матеріалів показана у попередній роботі [4]. Проте, за сучасними технологіями рідинного оздоблення, крім процесів жирання та фарбування, передбачено процеси нейтралізації, наповнювання та додублювання дерми хімічними реагентами різної природи та походження: мінеральними та органічними дубителями, солями, розчинами та дисперсіями полімерів, синтетичними смолами [2]. Аналіз науково-технічної і патентної літератури за останні роки свідчить про те, що до перспективних реагентів для додублювання-наповнювання можна віднести [2]: полімерні сполуки, одержані на базі акрилової та малейнової кислот [5-12], синтани на базі меламіну та реагенти з низьким вмістом

формальдегіду [13-21], модифіковані ароматичні сполуки [22-25], а також продукти модифікації промислових відходів [26-27].

Основним призначенням шкіри є захист тіла від впливу зовнішнього середовища та забезпечення комфорту. Проте, для підвищення адаптації та продуктивності споживача шкіра може бути використана для виконання додаткових функцій, специфічних в умовах несприятливого або екстремального клімату, певної діяльності або професії. У такому випадку шкіру вважають «розумним матеріалом». З урахуванням цього у роботі [23] зроблена спроба додати шкірі функцію термочутливості з використанням таких «розумних» матеріалів, як РСМ – матеріалів для фазової зміни (phase changing materials), що здатні поглинати або виділяти велику кількість тепла під час фазових переходів між двома твердими та /або рідким і твердим/ станами. Для створення нового додублюючого реагента було синтезовано та досліджено РСМ на основі двох різних полімерів – меламіноформальдегіду та нафталінової сульфонової кислоти. Синтезовані додублюючі реагенти були охарактеризовані з використанням традиційні й таких сучасних методів аналізу як ГЧ-Фур'є, скануюча електронна мікроскопія та деякі інші.

Слід зазначити, що ГЧ-спектроскопічним дослідженням матеріалів для додублювання-наповнювання шкіри присвячено чимало робіт, за результатами яких вдалося визначати хімічну структуру матеріалів, обирати найбільш оптимальні умови їх одержання та використання. До прикладу, з практики шкіряного виробництва відомо, що одним з поширеніших додублюючих засобів є аміносмоли. Однак, присутність формальдегіду значно обмежує їх широке застосування. Проведені у роботі [13] ГЧ-дослідження хімічної структури полімерів показали, що фурфурол, як конденсуючий агент, може цілком замінити формальдегід у виробництві безформальдегідної меламінової смоли.

Не менш успішно застосовано ГЧ-спектроскопію під час таких досліджень як:

- визначення впливу ланцюгових трансферних агентів на властивості додублювачів – співполімерів акрилової кислоти, бутилакрилату та акриламіду [7];
- одержання та вивчення властивостей гіперозгалужених поліїзоціанурат-складно-ефірних додублюючих агентів з кінцевими гідроксильними групами [28];
- вивчення структури та застосування якості ефективного додублюючого агента безформальдегідної аміносмоли, синтезованої з використанням меламіну та глутаральдегіду. Використання одного глутаральдегіду створює проблему нерівномірного зафарбування шкіри, але після конденсації з меламіном диспергувальна та вирівнювальна здатність глутаральдегіду поліпшується [16];
- синтез амфіфільного акрилового співполімеру лаурилакрилату та акрилової кислоти [9], додублювання яким покращує механічні властивості та термічну стабільність хромової шкіри.

Способи розв'язання спектральних задач, проблеми інтерпретації спектрів розглянуту у широкому колі інших теоретичних та експериментальних робіт [29-32].

На підставі одержаної інформації щодо ефективності прикладного застосування ГЧ-спектроскопії для дослідження матеріалів, у тому числі для додублювання шкіри, та виходячи з дефіциту вітчизняних реагентів, за завданням промисловості було вирішено продовжити дослідження сертифікованих продуктів промислового виробництва, призначених для рідинного оздоблення шкіри під час додублювання або інших обробок.

Постановка завдання. Метою роботи було дослідити фізико-хімічні властивості, структуру та особливості взаємодії з колагеном комерційних матеріалів нового покоління для встановлення можливості їх використання у якості додублюючих або інших реагентів у рідинному оздобленні шкіри. Для реалізації мети сформулювали наступні завдання:

- визначити основні показники цих матеріалів з використанням традиційних фізико-хімічних методів аналізу;
- визначити структуру цих матеріалів на підставі ІЧ-спектроскопічних досліджень;
- встановити особливості взаємодії у системі «колаген-хімічний реагент» в присутності зазначених матеріалів.

Результати дослідження. У роботі аналізували три сертифіковані матеріали промислового виробництва: *Retanal RCN 40* – засіб для додублювання-наповнювання шкіри на основі аніонного акрилового полімеру (фірма-виробник Cromogenia Units, Іспанія); *Retanal LMV 100* – засіб для додублювання-наповнювання шкіри на основі меламіну (аміду ціанурової кислоти) (фірма-виробник Cromogenia Units, Іспанія); *Politan BN* – органічний синтанснейтралізатор на основі нафталінсульфонової кислоти (фірма-виробник Codyeco S.p.a., Італія). Візуально *Retanal RCN 40* мав вигляд в'язкої рідини світло-жовтого кольору, а *Retanal LMV 100* і *Politan BN* – порошку відповідно світло-жовтого та сіруватого кольору.

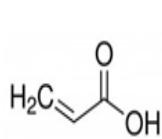
З теорії та практики шкіряного виробництва відомо про те, що синтани є неоднорідними системами, у яких поряд з активними речовинами міститься значна кількість домішок, у тому числі неорганічних солей, головним чином, сульфатів, наявність яких негативно позначається на ефективності оброблення та якості шкіри [33]. Хімічно-фізичний аналіз виявив такі особливості зазначених матеріалів як розчинність у воді; більш низький (41,8 %) вміст сухого залишку у *Retanal RCN 40* та більш високий, майже удвічі більший (на рівні 90-92 %), у двох інших реагентах – *Retanal LMV 100* та *Politan BN*, а також наявність в них SO₂ (на рівні 2,8-5,6 %). Значення pH 5 %-вих розчинів *Retanal RCN 40* та *Politan BN* було дещо нижчим (6,4-6,5), а *Retanal LMV 100* – вищим (7,5) від нейтрального (табл.1).

Таблиця 1

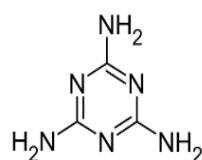
Характеристика досліджуваних матеріалів

Показник	Retanal RCN 40	Retanal LMV 100	Politan BN
Вміст вологи, %	58,2	7,5	10,0
Вміст сухого залишку, %	41,8	92,5	90,0
Вміст водорозчинних, %	34,4	90,2	84,8
Вміст SO ₂ , %	2,8	4,3	5,6
В'язкість, 10 ⁻³ спз	12,0	–	–
pH 5 %-ого розчину	6,5	7,5	6,4

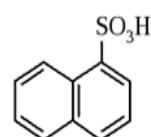
Для дослідження структури застосованих у роботі матеріалів використали метод інфрачервоної (ІЧ-) спектроскопії, який дозволяє ідентифікувати функціональні угруповання, наприклад, такі, що дають уявлення про задекларовані фірмами-виробниками:



акрилова кислота



меламін



нафталінсульфонова кислота

Дослідження проводили на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма-виробник BRUCER, Німеччина) з використанням призми (пігулки) броміду калію. Отримані спектрограми (рис. 1) обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [4, 34]. На підставі аналізу спектральних кривих виконали інтерпретацію смуг поглинання [35-39] та розрахували їх відносну оптичну густину Di/Do (табл. 2).

При дослідженні спектру *Retanal RCN 40*, синтезованого на основі аніонного акрилового полімеру, виявлено смуги поглинання, які вказують на наявність у структурі алканів та алкільних фрагментів ($3390, 2930, 1453, 1324, 852, 787\text{ cm}^{-1}$); алкінів (2244 cm^{-1}); -COOH, -COO⁻, -OH та -C-O- ($1571, 1408\text{ cm}^{-1}$) груп карбонових кислот; гідроксильних груп спиртів (3390 cm^{-1}); S=O груп сульфоксидів та сульфонів (1119 cm^{-1}); внутрішньо- та міжмолекулярних водневих (3390 cm^{-1}), а також ненасичених ($1669, 852, 787\text{ cm}^{-1}$) зв'язків.

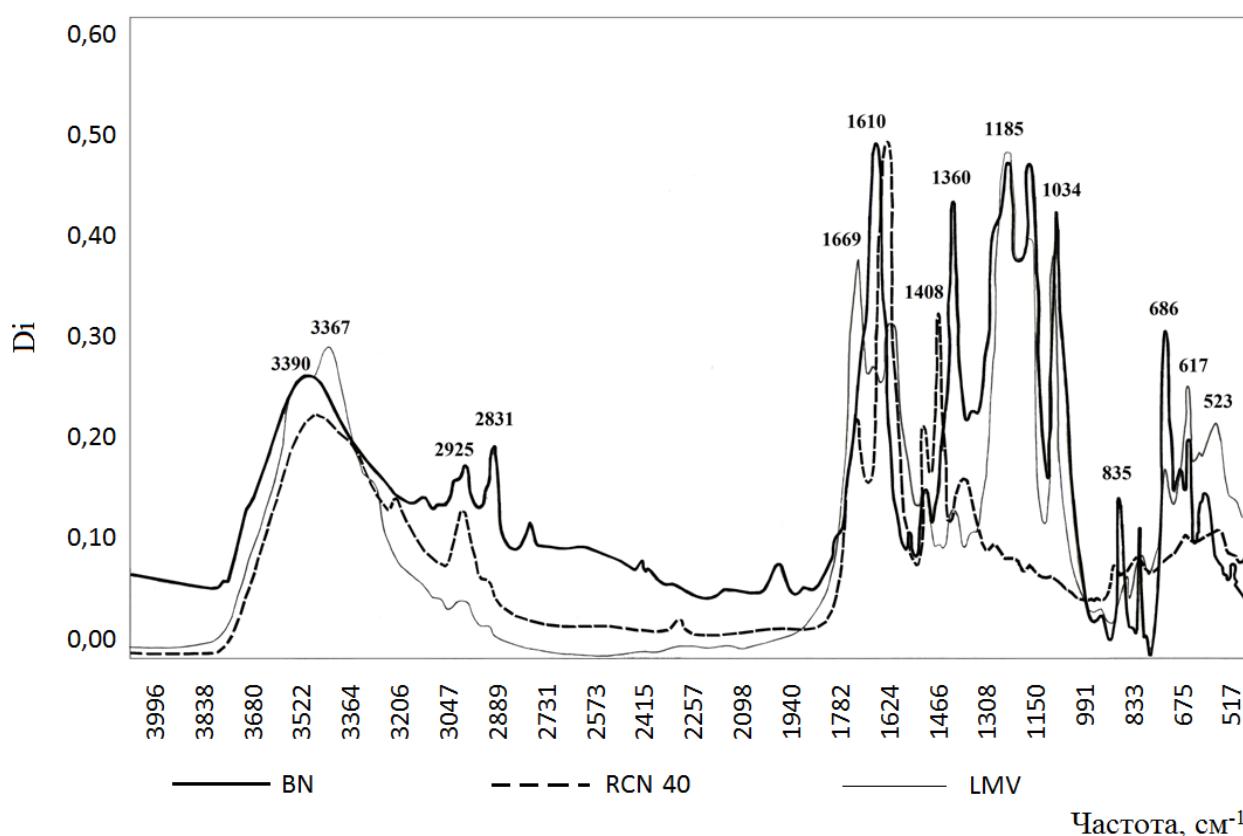


Рис. 1. Вихідні ІЧ-спектри досліджуваних матеріалів

В ІЧ-спектрі меламінвмісного засобу *Retanal LMV 100* спостерігаються смуги, які відповідають коливанням вуглеводневих фрагментів ($2953, 1362\text{ cm}^{-1}$), груп C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук (1669 cm^{-1}), азотовмісних груп NH, CN первинних, вторинних і

третинних амінів ($1620, 1189, 681 \text{ см}^{-1}$), триазинового ($1561, 1461, 814 \text{ см}^{-1}$) та бензольного ($770, 681 \text{ см}^{-1}$) кілець, фрагментів -C-O- та гідроксильних груп спиртів ($3367, 1044 \text{ см}^{-1}$), сірковмісних утворень (1124 см^{-1}); а також внутрішньо-й міжмолекулярних водневих (3367 см^{-1}) і ненасичених (1669 см^{-1}) зв'язків.

Особливістю спектрограми синтану-нейтралізатора *Politan BN* є присутність у його структурі не лише внутрішньо- та міжмолекулярних зв'язків та вуглецевих фрагментів ($3429, 2925, 2831, 1453, 1360, \text{ см}^{-1}$), а й карбонільних сполук (1610 см^{-1}), ароматичних ($3055, 2361, 1924, 1610, 1505, 1185, 1034, 835, 774, 686 \text{ см}^{-1}$) та сірковмісних ($2716, 1120, 656-474 \text{ см}^{-1}$) угруповань.

Таблиця 2

Основні смуги поглинання в ІЧ-спектрах досліджуваних матеріалів

Інтерпретація смуг поглинання [35-39]		Експериментальні дані**		
1	2	3	4	5
Діапазон частот, см^{-1} *	Віднесення	Retanal RCN 40	Retanal LMV100	Politan BN
3550-3200 3600-3200 с, срд ~ 3400	внутрішньо- та міжмолекулярні Н-зв'язків в димерах і полімерах; νOH спиртів; νOH (водневі зв'язки)	<u>3390</u> 2,97	—	<u>3429</u> 2,86
3400-3350 срд	νNH інінів C=NH	—	<u>3367</u> 18,39	—
3080-3030 сл	νCH ароматичних сполук;	—	—	<u>3055</u> 0,26
2935-2920 2970-2950 2940-2915	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ алкільних фрагментів; $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ алкільних фрагментів; $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$ в O-CH ₃	<u>2930</u> 1,00	<u>2953</u> 1,00	<u>2925</u> 0,98
2830-2815 срд	$\nu_s\text{CH}_3$ валк-O-CH ₃	—	—	<u>2831</u> 1,48
~2500 2600-2540	$\nu\text{R-SO-OH};$ $\nu\text{S-H}$	—	—	<u>2716</u> 0,35
2360-1650сл	комбінаційні ароматичних вуглеводнів	—	—	<u>2361</u> 0,13
		—	—	<u>1924</u> 0,45
2250-2100 сл	$\nu\text{C}\equiv\text{C}$ алкінів	<u>2244</u> 0,24	—	—
1680-1620 срд	$\nu\text{C=C}$ несупряжені	<u>1669</u> 1,92	—	—
1660-1480 пер 1690-1640	C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук	—	<u>1669</u> 4,47	—
1650-1550 сл	$\delta\text{ NH}$ (асоційовані) амінів вторинних R-NH ₂	—	<u>1620</u> 2,54	—
1650-1580 срд 1660-1480 пер	δNH (площинні) амінів первинних -NH ₂ ; ν (площинні) триазинового кільця; C=N у циклі ненасичених азотовмісних сполук	—	<u>1561</u> 3,15	—

Продовження таблиці 2

1	2	3	4	5
1600-1575 пер 1650-1550 інт	v ароматичного кільця; v C=Окарбонільних сполук	—	—	<u>1610</u> 7,08
1650-1550 с	v _{as} C-O карбоксилат-аніонів карбонових кислот	<u>1571</u> 7,28	—	—
1525-1475 пер	v ароматичного кільця	—	—	<u>1505</u> 0,24
1470-1390 1500-1400	v (площинні) триазинового кільця	—	<u>1461</u> 0,81	—
1470-1435 срд, сл 1455 срд, сл	δ CH ₂ алканів; δ _{as} CH ₂ в O-CH ₃	<u>1453</u> 1,52	—	<u>1453</u> 0,46
~ 1410 1400-1200 срд	v _{as} C-O, v _{as} RCOO ⁻ ; δ OH карбонових кислот	<u>1408</u> 3,23	—	—
1380-1340 срд, сл	δ _s CH ₃ алканів	<u>1324</u> 1,00	<u>1362</u> 1,04	<u>1360</u> 1,07
1250-1180 срд	vCN амінівтор., трет.	—	<u>1189</u> 7,05	—
1225-1175 сл	δ CH (площинні) ароматичних сполук	—	—	<u>1185</u> 5,63
1225-980 с 1119	vS=O сульфоксидів та сульфонів; v SO ₂	<u>1119</u> 0,23	<u>1124</u> 4,63	<u>1120</u> 5,93
1085-1050 срд	фрагмент -C-O- первинних спиртів	—	<u>1044</u> 4,60	—
1070-1000 сл	δ CH (площинні) ароматичних сполук	—	—	<u>1034</u> 4,93
850-790 сл	δ CH (позаплощинні) в RR'C=CR''H	<u>852</u> 0,27	—	—
865-810 срд	δ CH (позаплощинні) ароматичних сполук	—	—	<u>835</u> 1,39
875-775 срд	δ (позаплощинні) триазинового кільця	—	<u>814</u> 0,32	—
850-790 сл	δ CH (позаплощинні) в RR'C=CR''H	<u>787</u> 0,27	—	—
770-760	δ (позаплощинні) чотирьох сусідніх атомів водню ароматичного кільця	—	<u>770</u> 0,42	<u>774</u> 1,07
900-650 сер	δ NH (позаплощинні) амінів первинних -NH ₂	—	<u>681</u> 0,64	—
710-690 730-675	δ CH (позаплощинні) ароматичних сполук	—	—	<u>686</u> 3,22
710-570 сл 800-600	vC-S тіолів та сульфідів; v -C-S-C-	—	—	<u>656</u> 1,10
		—	—	<u>639</u> 1,02
		—	—	<u>617</u> 1,20
		—	—	<u>563</u> 0,63
<700 срд, сл	δ OH (позаплощинні) спиртів та фенолів	<u>624</u> 0,40	—	—
		<u>515</u> 0,34	—	—

Продовження таблиці 2

730-675	δ СН (позаплощинні) ароматичних сполук	–	$\frac{617}{1,20}$	–
~500 сл	v S-S	–	$\frac{523}{0,73}$	–
510-470 сл	v S-S в алк-S-S-алк	–	–	$\frac{474}{0,23}$

Примітка: * as - асиметричні, s - симетричні, v - валентні, δ - деформаційні коливання; c - сильна смуга, середньої інтенсивності, сл - слабка смуга, д. сл - дуже слабка смуга, широка смуга, пер - смуга змінної інтенсивності; ** чисельник - частота λ , cm^{-1} ; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_o .

Встановлено взаємозв'язок між відносною оптичною густиною D_{1120}/D_o при частоті 1120 cm^{-1} , яка відповідає коливанням сірковмісних угруповань, та вмістом SO_2 у матеріалах ($R^2 = 1,0000$), що свідчить про коректність інтерпретації спектрів. На підставі даних ІЧ-спектроскопії зроблено припущення, що завдяки своїй поліфункціональності досліджувані хімічні матеріали здатні до взаємодії з основною складовою дерми – волокнистим колагеном. Для підтвердження цього дослідили систему «колаген-хімічний реагент», при цьому у якості моделі колагену застосували його волокнистий препарат, який спочатку модифікували хромовим дубителем при витраті 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на оксид хрому) і температурі 20°C протягом 1,0 год, а потім ще додатково обробляли протягом 1,0 год певним реагентом при температурі $35-40^\circ\text{C}$ і витраті 5,0 % від маси зразків (у перерахунку на сухий залишок). Після сушіння та 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. 2) обробили за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту».

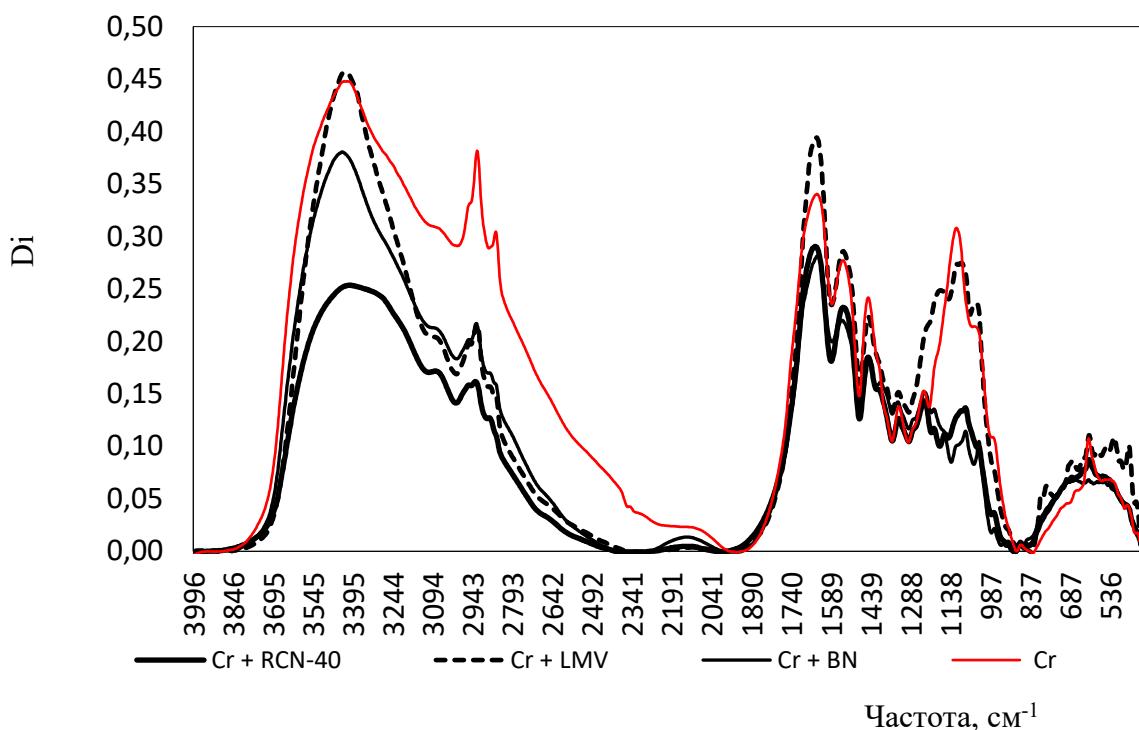


Рис. 2. Вихідні ІЧ-спектри хромованого препарату колагену до та після оброблення

На підставі аналізу спектральних кривих провели інтерпретацію смуг поглинання та визначили відносну оптичну густину D_i/D_0 . З рис. 2 і табл. 3 видно, що інтенсивність окремих смуг поглинання в ІЧ-спектрі хромованого колагену змінюється під впливом застосованих реагентів. Ці зміни кількісно оцінили за допомогою коефіцієнту Z , що являє собою відношення відносної оптичної густини вихідного хромованого препарату колагену до відносної оптичної густини цього ж препарату після оброблення певним реагентом $Z = (D_{i \text{ вих}}/D_0) : (D_{i \text{ обр}}/D_0)$.

Таблиця 3

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

Інтерпретація смуг поглинання [35-39]	Експериментальні дані*					Зміна оптичної густини Z		
	Collagen + Cr	Collagen + Cr + Retanal RCN 40	Collagen + Cr + Retanal LMV 100	Collagen + Cr + Politan BN	Collagen + Cr + Retanal RCN 40	Collagen + Cr + Retanal LMV 100	Collagen + Cr + Politan BN	
1	2	3	4	5	6	7	8	
3431 срд Амід А (100 % ν NH); 3550-3450 ш ν OH спиртів; 3500-3300 пер ν NH ₂ амінів	<u>3431</u> 5,91	—	<u>3429</u> 8,50	<u>3435</u> 8,05	—	0,69	0,73	
3600-3200 с, ш ν OH спиртів	—	<u>3408</u> 5,58	—	—	+	—	—	
2962 с ν_{as} CH ₃ алканів	<u>2955</u> 2,14	—	—	—	—	—	—	
2926 сл ν CH ₂ алканів	<u>2925</u> 1,00	<u>2932</u> 1,01	<u>2926</u> 1,18	<u>2927</u> 1,26	0,99	0,85	0,79	
2860-2850 срд ν_s CH ₂ алканів	<u>2855</u> 3,14	—	—	—	—	—	—	
2360-1650 комбінаційні коливання ароматичних вуглеводнів	—	—	—	<u>2127</u> 0,20	—	—	+	
1665-1640 с Амід I (80 % ν CO, 10 % ν CN, 10 % δ NH); ν C=O карбонільних сполук, кислот та їхніх похідних; 1680-1600 срд, сл ν C=C алкенів	<u>1643</u> 8,75	<u>1650</u> 33,20	<u>1644</u> 27,84	<u>1640</u> 17,39	0,26	0,31	0,50	
1560-1530 срд Амід II (40 % δ CN, 60 % δ NH); COO-карбонових кислот	<u>1544</u> 6,54	<u>1543</u> 18,85	<u>1543</u> 13,96	<u>1547</u> 9,02	0,35	0,47	0,72	

Продовження таблиці 3

1460-1370 δ CH ₃ алканів; 1450-1290 сл δ C-H (заміщені) алкенів	<u>1449</u> 1,21	<u>1450</u> 10,33	<u>1449</u> 7,55	<u>1451</u> 2,67	0,12	0,16	0,45
	—	—	—	<u>1402</u> 1,66	—	—	+
1345-1330 сл δ CH ₃ алканів	<u>1334</u> 1,00	<u>1335</u> 1,32	<u>1335</u> 1,19	<u>1337</u> 1,41	0,76	0,84	0,71
1260-1230 срд Амід III (10 % ν CO, 30 % ν CN, 30 % δ NH, 10 % δ O=CN); 1250-1020 сл ν CN амінів втор., трет.; 1450-1200 срд ν OH спиртів	<u>1240</u> 9,99	<u>1238</u> 5,87	—	<u>1235</u> 4,22	1,70	—	2,37
1300-1200 с, срд ν COC етерів; 1230-1200 срд ν C=O спиртів втор., трет.; ν COC дикарбон. кислот	—	<u>1201</u> 4,12	<u>1097</u> 15,74	<u>1201</u> 3,90	+	+	+
1200-1160 сл ν CO спиртів втор., трет.; 1200-1160 сл спирти втор.	—	<u>1160</u> 4,82	<u>1173</u> 11,63	—	+	+	—
1150-1050 с ν COC естерів	<u>1117</u> 0,21	<u>1082</u> 8,88	—	<u>1082</u> 5,11	0,02	—	0,04
1070-1000 сл δ CH (площинні) ароматичних сполук	—	—	<u>1039</u> 13,11	<u>1031</u> 5,16	—	+	+
1070-1000 сл δ CH (площинні) ароматичних сполук	—	—	—	<u>974</u> 0,87	—	—	+
890-830 д.сл ν O-O пероксидів	<u>873</u> 1,82	—	<u>876</u> 0,47	—	—	3,86	—
δ OH (позаплощинні) спиртів та фенолів	<u>617</u> 1,06	<u>615</u> 2,15	<u>615</u> 1,53	—	0,49	0,69	—
	<u>522</u> 0,52	<u>540</u> 0,99	<u>520</u> 1,47	<u>518</u> 0,93	0,53	0,36	0,56
	<u>467</u> 0,39	—	<u>465</u> 3,98	<u>477</u> 1,11	—	0,10	0,35
	<u>432</u> 0,26	—	—	<u>436</u> 0,71	—	—	0,72

Примітка: * чисельник - частота $\lambda, \text{см}^{-1}$; знаменник - відносна оптична густина D_i/D_o ;

+ - виявлено додаткові коливання
(нову смугу);

- не виявлено нові коливання
(нову смугу)

Аналіз одержаних даних виявив, що після оброблення досліджуваними реагентами найбільшим чином оптична густина в ІЧ-спектрі колагену (отже, її величина показника Z) змінюється при дії засобу *Retanal LMV 100* при частоті 876-873 см^{-1} , якій у структурі білка

відповідають валентні коливання груп О-О пероксидів. При дії інших реагентів (*Retanal RCN 40* і *Politan BN*) суттєві зміни спостерігаються в діапазоні хвильових чисел 1240-1235 см⁻¹, якому відповідають валентні та деформаційні коливання, насамперед, азотовмісних груп Аміду II та амінів, гідроксильних груп спиртів (табл. 4).

Таблиця 4

Найбільш суттєві зміни оптичної густини в ІЧ-спектрах хромованого колагену під впливом застосованих реагентів

Діапазон частот, см ⁻¹	Найбільш прийнятні угруппування	Зміна оптичної густини Z (Z > 1)		
		Collagen + Cr ⁺ Retanal RCN 40	Collagen + Cr ⁺ Retanal LMV 100	Collagen + Cr ⁺ Politan BN
1240-1235	Амід III: - ν CO 10 %, - ν CN 30 %, - δ NH 30 %, - δ O=CN ... 10 %; Аміни вторинні, третинні: ν CN; Спирти: ν OH	1,70	-	2,37
876-873	Пероксиди: ν O-O	-	3,86	-

Одержаній ефект можна пояснити взаємодією складових системи «колаген-хімічний реагент» з утворенням зв'язків різного типу: наприклад, ковалентних зв'язків – вони можуть виникати як за обмінним, так і за донорно-акцепторним механізмом; іонних зв'язків – їх поява зумовлена взаємним електростатичним тяжінням протилежно заряджених іонів; а також міжта внутрішньомолекулярних водневих. Серед усіх досліджуваних матеріалів меншу здатність до взаємодії з колагеном виявляє додублюючий засіб *Retanal RCN 40*, значення показника Z якого нижче порівняно з іншими препаратами в 1,1-1,4 рази.

Зменшення інтенсивності поглинання окремих смуг на спектrogramах обробленого колагену (на увазі маються ті випадки, коли Z < 1) можна пояснити проявом валентних та деформаційних коливань алканів, алкенів, ефірів та інших складових структури застосованих хімічних матеріалів.

Висновки. За завданням промисловості проведено комплексне дослідження сучасних хімічних матеріалів синтетичного походження, задекларованих фірмами-виробниками як засобидля рідинного оздоблення шкіри: до дублюючі засоби *Retanal RCN 40* на основі аніонного акрилового полімеру та *Retanal LMV 100* на основі меламіну; синтан-нейтралізатор *Politan BN* на основі нафталінсульфонової кислоти. Дослідження проводили у такій послідовності: спочатку визначали основні показники реагентів (вміст вологи, сухого залишку, водорозчинних речовин, діоксиду сірки, pH розчину, в'язкість) з використанням традиційних фізико-хімічних методів аналізу; потім аналізували структуру матеріалів із застосуванням ІЧ-спектроскопії; а наочності встановлювали особливості взаємодії

застосовуваних у роботі матеріалів з основною білковою речовиною дерми – колагеном, тобто з'ясовували можливі взаємодії, що можуть відбуватися у системі «колаген-хімічний реагент».

На підставі проведених досліджень встановлено поліфункціональність аналізованих реагентів, їх спорідненість з колагеном, що виявляється в утворенні різноманітних зв'язків, головним чином, з азотовмісними, гідроксильними та пероксидними групами білка.

Одержані результати будуть використані при розробленні ресурсоощадної технології рідинного оздоблення шкіри.

Література

1. Jin L., Wang Y., Zhu D., Xu Q. Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather. *Advanced Materials Research*. 2011. 284–286. p.1925–1928.
2. Первая Н.В., Андреєва О.А., Лошкарьова І.І. Сучасні тренди вдосконалення процесів рідинного оздоблення шкіри. *Вісник Хмельницького національного університету*. 2019. №5(277). С. 126-133.
3. Андреєва О.А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблювання шкір. *Легка промисловість*. 2005. № 1. С. 49–50.
4. Первая Н.В., Андреєва О.А. Фізико-хімічні та ІЧ-спектроскопічні дослідження нових жирувальних препаратів. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2019. № 6. С. 81–94.
5. Canudas M., Menna N., Torrelles A., De Pablo J., Morera J.M. Polyacrylate ester-based polycarboxilate (PCE) as a new leather retanning agent. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. 114(3). p. 80–88.
6. SongY., ZengY., XiaoK., WuH., ShiB. Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2017.112(4). p. 128–134.
7. Lyu B., Jia L., Ma J., Gao D., Ma D. Effects of chain transfer agents on properties of AA/BA/AM copolymer retanning agents. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(1). p. 10–15.
8. Du J., HuangC., Peng B. Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic acrylate copolymers in leather-making. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2016. 100(2). p. 67–72.
9. JinL., WeiY., WangY., LiY. Preparation and application of an amphiphilic acrylic copolymer as a retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2014. 98(5). p. 222–228.

References

1. Jin L., Wang Y., Zhu D., Xu Q. Effect of an amphoteric acrylic retanning agent on the physical properties of the resultant leather. *Advanced Materials Research*. 2011. 284–286. p.1925–1928.
2. Pervaya N.V., Andreieva O.A., Loshkarova I.I. Suchasni trendy vdoskonalennia protsesiv ridynnoho ozdoblennia shkiry. Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. 2019. №5(277). p. 126-133. [in Ukrainian]
3. Andreieva O.A. Vyznachennia neobkhidnosti rozrobky resursozberihaiuchykh tekhnolohii ridynnoho ozdobliuvannia shkir. Lehka promyslovist. 2005. № 1. p. 49–50. [in Ukrainian]
4. Pervaya N.V., Andreieva O.A. Fizyko-khimichni ta ICh-spektroskopichni doslidzhennia novykh zhyruvalnykh preparativ. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. 2019. № 6. p. 81–94. [in Ukrainian]
5. Canudas M., Menna N., Torrelles A., De Pablo J., Morera J.M. Polyacrylate ester-based polycarboxilate (PCE) as a new leather retanning agent. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. 114(3). p. 80–88.
6. SongY., ZengY., XiaoK., WuH., ShiB. Effect of molecular weight of acrylic resin retanning agent on properties of leather. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2017.112(4). p. 128–134.
7. Lyu B., Jia L., Ma J., Gao D., Ma D. Effects of chain transfer agents on properties of AA/BA/AM copolymer retanning agents. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(1). p. 10–15.
8. Du J., HuangC., Peng B. Influence of hydrophobic side chain structure on the performance of amphiphilic acrylate copolymers in leather-making. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2016. 100(2). p. 67–72.
9. JinL., WeiY., WangY., LiY. Preparation and application of an amphiphilic acrylic copolymer as a retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2014. 98(5). p. 222–228.
10. Zou X., Lan Y., Zhang Q., Zhan X. Synthesis

10. Zou X., Lan Y., Zhang Q., Zhan X. Synthesis and mechanical properties of polyacrylic acid resin retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2014. 98(3). p. 127–130.
11. Wang X., Fu Y., Qiang T., Ren L. Study on biodegradability of acrylic retanning agent DT-R521. *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2012. LNEE 137. p. 319–325.
12. Майстренко Л. А., Андреєва О. А. Спосіб обробки шкір: пат.77275 Україна : МІК С14C 9/00. № у 201208223 ; заявл. 05.07.2013 ; опубл. 11.02.2013, Бюл. №3.
13. Zhou J.-B., Li P.-L., Zhou J.-F., Liao X.-P., Shi B. Preparation of formaldehyde-free melamine resin using furfural as condensation agent and its retanning performances investigation. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2018. 113(6). p. 198–206.
14. Sun X., Jin Y., Lai S., (...), Du W., Shi L. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 175. p. 199–206.
15. Saleem R., Adnan A., Qureshi F.A. Synthesis and application of formaldehyde free melamine glutaraldehyde amino resin as an effective retanning agent. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2015. 22(1-2). p. 48–55.
16. Saleem R., Adnan A., Qureshi F.A. Synthesis and application of eco-friendly amino resins for retanning of leather under different conditions. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2015. 99(1). p. 8–15.
17. Thanikaivelan P., Mohan C.R., Saravanabhan S. Development of formaldehyde-free leathers in perspective of retanning: Part 1. Benchmarking for the evolution of a single syntan system. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2007. Vol. 102(10). p. 306–314.
18. Kanth S.V., Ramkumar S.C., Chandrasekaran B., Raghava R.J., Nair B.U. Zero formaldehyde syntan. *32nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies*, IULTCS, 2013.
19. Sathish M., Subramanian B., Rao J.R., Fathima N.N. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. 114(3). p. 94–102.
20. Wang Y.-Z., Li J.-B., Shan, Z.-H. A novel synthesized melamine compound for leather making. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(1). p. 38–42.
- and mechanical properties of polyacrylic acid resin retanning agent. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2014. 98(3). p. 127–130.
11. Wang X., Fu Y., Qiang T., Ren L. Study on biodegradability of acrylic retanning agent DT-R521. *Lecture Notes in Electrical Engineering*. 2012. LNEE 137. p. 319–325.
12. Maistrenko L. A., Andreieva O. A. Sposib obrobky shkir: pat.77275 Ukraina : MPK S14S 9/00. № у 201208223 ; zaialv. 05.07.2013 ; opubl. 11.02.2013, Biul. №3.
13. Zhou J.-B., Li P.-L., Zhou J.-F., Liao X.-P., Shi B. Preparation of formaldehyde-free melamine resin using furfural as condensation agent and its retanning performances investigation. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2018. 113(6). p. 198–206.
14. Sun X., Jin Y., Lai S., (...), Du W., Shi L. Desirable retanning system for aldehyde-tanned leather to reduce the formaldehyde content and improve the physical-mechanical properties. *Journal of Cleaner Production*. 2018. 175. p. 199–206.
15. Saleem R., Adnan A., Qureshi F.A. Synthesis and application of formaldehyde free melamine glutaraldehyde amino resin as an effective retanning agent. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2015. 22(1-2). p. 48–55.
16. Saleem R., Adnan A., Qureshi F.A. Synthesis and application of eco-friendly amino resins for retanning of leather under different conditions. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2015. 99(1). p. 8–15.
17. Thanikaivelan P., Mohan C.R., Saravanabhan S. Development of formaldehyde-free leathers in perspective of retanning: Part 1. Benchmarking for the evolution of a single syntan system. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2007. Vol. 102(10). p. 306–314.
18. Kanth S.V., Ramkumar S.C., Chandrasekaran B., Raghava R.J., Nair B.U. Zero formaldehyde syntan. *32nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societies*, IULTCS, 2013.
19. Sathish M., Subramanian B., Rao J.R., Fathima N.N. Deciphering the role of individual retanning agents on physical properties of leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2019. 114(3). p. 94–102.
20. Wang Y.-Z., Li J.-B., Shan, Z.-H. A novel synthesized melamine compound for leather making. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*. 2017. 101(1). p. 38–42.
21. Xie H., Sun Q., Liao X., Shi B. Melamine glyoxal resin as retanning agent – Preparation and application. *Journal of the Society of Leather*

21. Xie H., Sun Q., Liao X., Shi B. Melamine glyoxal resin as aretanning agent – Preparation and application. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*.2014. 98(1).p. 17–25.
22. Ballús O., Palop R., Noguera L., Micó, R. Influence of an amphoteric retanning agent on the properties of leather. *33nd Congress of the International Union of Leather Technologists and Chemist Societie : Part II*, XXXIII IULTCS Congress, 2015.
23. Sangeetha S., Fathima N., Sreeram K.J., Raghava Rao J., Nair B.U. Stimuli responsive leathers using smart retanning agents. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2012. 107(6). p. 196–204.
24. Lv S., Hou M. Synthesis and Properties of Phenolic Syntan with HRP catalysis. *Applied Mechanics and Materials*. 2011. 80–81. p. 391–395.
25. Lv S.-H., Liu G., Ma Y.-F., Hu J., Zhang G.-Y. Study on preparation and properties of copolymer of p-hydroxybenzoic acid and sulfanilic acid with HRP catalysis. *Journal of Functional Materials*. 2010. 41(8). p. 1427–1431.
26. Zhang J., Dong L., ChenM., Cheng H. Utilisation of phenolsulphonic acid to hydrolyse chrome shavings in preparation of composite condensates for leather retanning. *Neurologie und Rehabilitation*. 2018. 24(3). p. 194–199.
27. Андреєва О.А., Майстренко Л.А., Ніконова А.В. Дослідження структури та властивостей біотехнологічного колагенвмісного препарату. *Наукові праці НУХТ*. 2018. Том 24(5). С. 39–43.
28. Long-Fang R., Yong-Xia Z., Hua Z. Synthesis and properties of hydroxyl-terminated hyperbranched polyisocyanurate-ester retanning agents. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2017. 112(7). p. 240–249.
29. Островская А.В., Латфуллин И.И. Аминоальдегидные смолы в кожевенном производстве. *Вестник технологического университета*. 2015. Т.18, №8. С. 179–181.
30. Анисимова В.А., Толпигин И.Е., Бородкин Г.С. Исследования в области производных имидазо[1,2-а]бензимидазола. Синтез 3-(9н-имидазо[1,2-а]бензимидазол-3-ил)-акриловых кислот. *Химия гетероциклических соединений*. 2013. № 9. С. 1379–1383.
31. Прутенская Е.А., Васильев А.С., Лебедева Е.Ю., Ущаповский И.В., Сильченко В.А. Сравнительная характеристика структуры меланинов разного происхождения. *Символ науки*. 2016. №11–3. С. 11–13.
32. Слесарчук М., Кархут А., Болібрух Х., Кудринецька А., Сингаєвський В., Половкович С. Синтез та хімічні перетворення *Technologists and Chemists*.2014. 98(1).p. 17–25.
32. Slęsarchuk M., Karhut A., Bolibrugh Kh., Kudrynetska A., Synhaievskyi V., Polovkovych S. Syntez ta khimichni peretvorennia sulfanilhidrazyniv na osnovi 1,3,5-tryazynu. *Visnyk Natsionalnoho universytetu «Lvivska politehnika»*.

сульфанилгідразинів на основі 1,3,5-триазину. Вісник Національного університету «Львівська політехніка». Серія : Хімія, технологія речовин та їх застосування : збірник наукових праць. 2016. № 841. С. 233–240.

33. Журавський В.А., Касьян Е.Є., Данилкович А.Г. Технологія шкіри та хутра : підручник. Київ : ДАЛПУ, 1996. 743с.

34. Лирова Б.И. Применение колебательной спектроскопии для изучения полимерных систем. Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2016. 14 с.

35. Тарапович Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Москва : МГУ, 2012. 55 с.

36. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. Львів : Центр Європи, 2009. 868 с.

37. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений. Горно-Алтайск : РИО Горно-Алтайского государственного ун-та, 2009. 95 с.

38. Купцов А.Х, Жижин Г.Г. Фурье-КР и Фурье-ИК спектры полимеров. Москва : Техносфера, 2013. 696 с.

39. Миронов В.А., Янковский С.А. Спектроскопия в органической химии. Москва : Химия, 1984. 232 с.

Seriia : Khimiia, tekhnolohiiia rechovyn ta yikh zastosuvannia : zbirnyk naukovykh prats. 2016. № 841. p. 233–240.

33. Zhuravskyi V.A., Kasian E.Ye., Danylkovich A.H. Tekhnolohiiia shkiry ta khutra : pidruchnyk. Kyiv : DALPU, 1996. 743s.

34. Lyrova B.Y. Prymenenye kolebatelnoi spektroskopyy dlja yzucheniya polymernykh system. Ekaterynburg : Yzdatelstvo Uralskoho unyversyteta, 2016. 14 p. [in Russian]

35. Tarasevych B.N. YK spektry osnovnykh klassov orhanycheskykh soedineniy. Moskva : MHU, 2012. 55 p. [in Russian]

36. Lastukhin Yu.O., Voronov S.A. Orhanichna khimiia. Lviv : Tsentr Yevropy, 2009. 868 s.

37. Anysymova N.A. Ydentyfykatsiya orhanycheskykh soedineniy. Horo-Altaisk : RYO Horo-Altaiskoho hosudarstvennoho un-ta, 2009. 95 p. [in Russian]

38. Kuptsov A.Kh, Zhyzhyn H.H. Fure-KR y Fure-YK spektry polymerov. Moskva : Tekhnosfera, 2013. 696 p. [in Russian]

39. Myronov V.A., Yankovskyi S.A. Spektroskopija v orhanycheskoi khymyy. Moskva : Khymya, 1984. 232 p. [in Russian]

PERVAIA N. V.

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

Department of Design and Technologies of Leather Products,

Kyiv National University of Technologies and Design,
Ukraine

ANDREYEVA O. A.

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

Department of Biotechnology, Leather and Fur,

Kyiv National University of Technologies and Design,
Ukraine

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЖИДКОСТНОЙ ОТДЕЛКИ КОЖИ

ПЕРВАЯ Н. В., АНДРЕЕВА О. А.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Исследовать физико-химические свойства, структуру и особенности взаимодействия с коллагеном коммерческих материалов нового поколения для установления возможности их использования в качестве додубливающих или других реагентов в жидкостной отделке кожи.

Методика. Для определения свойств и структуры исследуемых материалов использовали распространённые, а также современные аналитические и инструментальные методы исследования (титриметрический, вискозиметрический, инфракрасной спектроскопии, визуального наблюдения).

Результат. Приведены результаты оценки структуры и физико-химических свойств новых промышленных материалов в виде двух додубливающих средств Retanal RCN 40, синтезированного на основе анионного акрилового полимера (фирма-производитель Cromogenia Units, Испания), и Retanal LMV 100, полученного на основе меламина (фирма-производитель Cromogenia Units, Испания), а также синтана-нейтрализатора Politan BN на основе ароматических соединений (фирма-

производитель *Codyeco S.p.a.*, Италия). Проведены ИК-спектроскопические исследования этих материалов и обработанного или хромированного волокнистого препарата коллагена. Определены характер и изменение оптической плотности полос поглощения на спектрограммах белка в зависимости от вида задействованных в работе материалов. Установлено, что исследуемые материалы взаимодействуют преимущественно с азотсодержащими, гидроксильными и пероксидными группами коллагена.

Научная новизна. Исследованы особенности взаимодействий, происходящих в системе «коллаген - химический реагент» в присутствии новых химических материалов синтетического происхождения, предназначенных для жидкостной отделки кожи.

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

Ключевые слова: кожевенное производство, химические материалы, свойства, структура, ИК-спектроскопия.

RESEARCH OF NEW CHEMICAL MATERIALS FOR LIQUID FINISHING OF LEATHER

PERVAIA N. V., ANDREYEVA O. A.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. The study of the physicochemical properties, structure and interaction of new generation commercial materials with collagen to establish the possibility of their use as retanning agents or other reagents in the liquid finishing of leather.

Methodology. To determine the properties and structure of the materials under study, we used common, as well as modern analytical and instrumental methods of research (titrimetric, viscometric, infrared spectroscopy, visual observation)

Result. The results of assessing the structure and physicochemical properties of new industrial materials in the form of two retanning agents Retanal RCN 40 synthesized based on anionic acrylic polymer (manufacturer Cromogenia Units, Spain) and Retanal LMV 100 obtained on the basis of melamine (manufacturer Cromogenia Units, Spain), as well as Politan BN syntan-neutralizer based on aromatic compounds (manufacturer Codyeco Spa, Italy) are presented. IR spectroscopic studies of these materials and the chrome fiber of collagen preparation processed by them were made. The nature and change in the optical density of the absorption bands on the protein spectrograms depending on the type of materials used in the work are determined. It was found that the studied materials interact mainly with nitrogen-containing, hydroxyl and peroxide groups of collagen.

Scientific novelty. Peculiarities of interaction in the “collagen - chemical reagent” system in the presence of new chemical materials of synthetic origin intended for liquid finishing 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, chemical materials, properties, structure, IR spectroscopy.