

А.Г. Данилкович, О.О. Романюк

# Формування шкіряних і хутрових матеріалів спеціального призначення



Монографія



IZDEVNIECĪBA  
**BALTIJA**  
PUBLISHING

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE  
Kyiv National University of Technologies and Design

A.H. DANYLKOYCH, O.O. ROMANIUK

**FORMATION OF LEATHER AND FUR  
MATERIALS FOR SPECIAL PURPOSES**

Monograph

 IZDEVNIECĪBA  
BALTIJA  
PUBLISHING  
2021

UDC 675.1:001.891

D18

Reviewers: **S. Bereznenko** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Technology and Design of Garments, Kyiv National University of Technologies and Design;  
**V. Chumak** – Doctor of Chemistry, Professor, Dean of the Faculty of Environmental Safety, Engineering and Technology of the National Aviation University.

*The monograph recommended for the publication by the Academic Council  
of the Kyiv National University of Technologies and Design;  
Protocol 9 from April 28<sup>th</sup>, 2021*

Please send your comments and suggestions to:  
Department of Biotechnology, Leather and Fur, KNUTD,  
Nemirovich-Danchenko Street, 2,  
Kyiv, 01011, Ukraine

**A. H. Danylkovych, O. O. Romaniuk**

D18 Formation of leather and fur materials for special purposes : monograph /  
edited by A. H. Danylkovych. Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2021. 198 p.  
ISBN 978-9934-26-071-1

The monograph presents studies of the main stages of the formation of leather and fur materials for mass and special purposes.

The developed technologies provide for the use of new chemical reagents, including electrochemically activated aqueous solutions.

The contribution of the obtained waterproof leather and fur velour to the expansion of the range of natural materials for special purposes is considered.

The monograph is intended for scientific workers, specialists in the leather and fur industries. It will serve graduate students and masters of specialized higher educational institutions.

Total number of figures – 34, tables – 79, references – 116, applications – 2.

UDC 675.1:001.891

ISBN 978-9934-26-071-1

© A. H. Danylkovych, O. O. Romaniuk, 2021

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет технологій та дизайну

А.Г. ДАНИЛКОВИЧ, О.О. РОМАНЮК

**ФОРМУВАННЯ ШКІРЯНИХ  
І ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ  
СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Монографія

 IZDEVNIECĪBA  
BALTIJA  
PUBLISHING  
2021

УДК 675.1:001.891

Д18

Рецензенти: *Березненко С.М.* – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технології та конструювання швейних виробів Київського національного університету технологій та дизайну;

*Чумак В.Л.* – доктор хімічних наук, професор, декан факультету екологічної безпеки, інженерії та технологій Національного авіаційного університету.

*Рекомендовано до видання вченою радою  
Київського національного університету технологій та дизайну  
(протокол № 9 від 28.04.2021)*

Відгуки та побажання просимо надсилати за адресою:  
*Кафедра біотехнології, шкіри та хутра, КНУТД,  
вул. Немировича-Данченка, 2,  
м. Київ, 01011, Україна*

### **Данилкович А. Г., Романюк О. О.**

Д18 Формування шкіряних і хутрових матеріалів спеціального призначення : монографія / за редакцією А. Г. Данилковича. Рига, Латвія : “Baltija Publishing”, 2021. 198 с.

ISBN 978-9934-26-071-1

У монографії наведено дослідження основних стадій формування шкіряних і хутрових матеріалів масового і спеціального призначення. Розроблені технології передбачають використання нових хімічних реагентів, у тому числі електрохімічно активованих водних розчинів. Розглянуто вклад отриманих водостійких шкіри і хутрового велюру в розширення асортименту натуральних матеріалів спеціального призначення.

Монографію розраховано на науковців, фахівців шкіряної та хутрової галузей промисловості. Вона послужить аспірантам і магістрам профільних вищих навчальних закладів.

Загальна кількість рисунків – 34, таблиць – 79, посилань – 116, додатків – 2.

УДК 675.1:001.891

ISBN 978-9934-26-071-1

© Данилкович А. Г., Романюк О.О., 2021

## CONTENT

<i>Abbreviations</i> .....	1
<i>Introduction</i> .....	2
<b>1 <i>Materials and methods for studying the process of formation of elastic leather and fur velour</i></b> .....	<b>4</b>
1.1 Materials and reagents .....	4
1.2 Physicochemical and technological research methods .....	8
1.3 Methods of mathematical modeling and optimization experiment ... ..	18
1.3.1 Modified McLean-Anderson method .....	18
1.3.2 Central compositional rotatable planning .....	22
1.3.3 Determination of the optimal composition of the composition and process according to the desirability function.....	25
<b>2 <i>Formation of leather and fur materials for a wide variety of purposes</i></b> .....	<b>27</b>
2.1 Soaking and ash processes.....	28
2.2 Softening of the ash semi-finished product .....	46
2.3 Features of soaking-degreasing of fur raw materials.....	52
2.4 Tanning semi-finished product .....	64
2.5 Plasticization of tanned semi-finished product .....	93
2.6 Re-tanning-filling of semi-finished leather.....	99
<b>3 <i>Formation of leather and fur materials for special destination</i></b> .....	<b>136</b>
3.1 Hydrophobization of semi-finished leather.....	136
3.2 Hydrophobization of fur velour.....	152
<b>References</b> .....	<b>175</b>
Appendix A. Assortment of leather production materials of Chinbar CJSC.....	187
Appendix B. Assortment of sheepskin and fur coat raw materials and requirements for its sorting.....	191

## ЗМІСТ

Перелік скорочень, умовних познач, одиниць і термінів .....	1
<b>Вступ</b> .....	2
<b>1 Матеріали і методи дослідження процесів формування еластичних шкір та хутрового велюру</b> .....	4
1.1 Матеріали і реагенти .....	4
1.2 Фізико-хімічні та технологічні методи дослідження .....	8
1.3 Методи математичного моделювання і оптимізації експерименту .....	18
1.3.1 Модифікований метод Макліна-Андерсона .....	18
1.3.2 Центральне композиційне ротатабельне планування .....	22
1.3.3 Визначення оптимального складу композиції та процесу за функцією бажаності .....	25
<b>2 Формування шкіряних і хутрових матеріалів широкого призначення</b> .....	27
2.1 Відмочувально-зольні процеси .....	28
2.2 М'якшення зеленого напівфабрикату .....	46
2.3 Особливості відмочування-знежирювання хутрової сировини ....	52
2.4 Дублення напівфабрикату .....	64
2.5 Пластифікація дубленого напівфабрикату .....	93
2.6 Додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату .....	99
<b>3 Формування шкіряних і хутрових матеріалів спеціального призначення</b> .....	136
3.1 Гідрофобізація шкіряного напівфабрикату .....	136
3.2 Гідрофобізація хутрового велюру .....	152
<b>Перелік джерел посилання</b> .....	175
Додаток А. Асортимент шкіряних матеріалів виробництва ПрАТ «Чинбар» .....	187
Додаток Б. Асортимент овчинно-шубної сировини та вимоги до її сортування .....	191

## ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАК, ОДИНИЦЬ І ТЕРМІНІВ

АКЕА	алкілкарбоксиетаноламін	РК	рідинний коефіцієнт
АМ-АС	алкенмалеїново-акрилсинтанова композиція	СЕМ	скануючий електронний мікроскоп
АМК	алкенмалеїнова композиція	сН	сантіньютон
АМП	алкенмалеїновий полімер	с.п.	смуга поглинання
БКМ	біокаталітичний модифікатор	СТО	сумарний тепловий опір
БНС	марка синтанного дубителя	$T_{зв}$	температура зварювання
ВДУ	водопромокання в динамічних умовах	ЦКРП	центральний композиційний ротатабельний план
ВРХ	велика рогата худоба	ХВН	хутровий велюр нутрії
ГП	голинний порошок	ХВО	хутровий велюр овчини
ГР	голинна (білкова) речовина	$b$	коефіцієнт теплового поглинання
ГТС	гідротермічна стійкість	$Cr_2O_3$	оксид хрому (III)
Д	дослідні зразки	$d_y$	уявна питома маса
$E_a$	сумарна енергія активації деструкції	$\varepsilon_{9,8}$	подовження при 9,81 МПа
ЕЖР	екстраговані жирові речовини	$\varepsilon_p$	подовження при розриві
ЕХА	електрохімічна активація	$h$	глибина дифузії реагенту в дерму
Ж	жорсткість	$K_\sigma$	коефіцієнт рівномірності межі міцності при розриві
КМ	контрольні модифіковані	$K_\varepsilon$	коефіцієнт рівномірності подовження при розриві
КН	контрольні немодифіковані	$\lambda$	коефіцієнт теплопровідності
МНК	метод найменших квадратів	$NaCl$	хлорид натрію
ОВП	окислювально-відновним потенціалом	$Na_2S$	сульфід натрію
ОК	олеїнова кислота	$P$	пористість
П	пружність	$R$	сумарний тепловий опір
ПАР	поверхнево-активна речовина	$SiO_2$	оксид кремнію (IV)
ПрАТ	приватне акціонерне товариство	$\sigma_p$	межа міцності при розриві
РЖ	риб'ячий жир	$V_p$	паропроникність
РЕОР	речовини екстраговані органічними розчинниками	$W_a$	вміст вологи у зразку



## ВСТУП

Широке використання шкіряних і хутрових матеріалів зумовлено комплексом їх цінних фізико-хімічних та фізико-механічних властивостей і низкою переваг порівняно із синтетичними матеріалами. Суттєвою особливістю натуральних матеріалів є їх виробництво з шкур тварин і рептилій різного виду. При цьому завдяки особливостей технологій можна досягти оптимального співвідношення споживних властивостей як шкіряних, так і хутрових матеріалів при використанні інноваційних технологій із застосуванням нових хімічних реагентів. Зокрема використання гідрофобізуючих реагентів у технології забезпечує збереження експлуатаційних властивостей при використанні виробів із шкіряних і хутрових матеріалів в умовах підвищеної вологості. Специфікою перероблення натуральної сировини у шкіряні та хутрові матеріали є збереження нативної макро- і мікрофібрилярної структури колагену дерми з наданням цим матеріалам бажаних властивостей завдяки застосуванню нових технологій. Такі технології повинні бути оптимізованими з використанням відповідних комп'ютерних програм. При цьому застосовуються різні методи оптимізації на основі отриманих математичних залежностей після побудови і реалізації планів експериментів «склад-властивості» чи «технологія-властивості», що дає змогу суттєво скоротити обсяг експериментальних досліджень.

Сучасні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів мають відповідати високим вимогам щодо ефективності використання сировини і вихідних хімічних реагентів, зменшенню енергетичних витрат, інтенсифікації технологічних процесів та екологічності. Такі технології передбачають використання великих об'ємів робочих розчинів зі значною концентрацією реагентів, у тому числі токсичних. У зв'язку з обмеженими об'ємами натуральної сировини і широким асортиментом виробів значна увага повинна приділятися ощадному її використанню. Враховуючи багатостадійність і тривалість виробництва шкіряних і хутрових

матеріалів суттєву роль має зменшення витрат водних розчинів, особливо при переробленні хутрової сировини. При цьому існуючі технології оброблення хутрової сировини залежно від її виду вимагають на окремих процесах у 3–20 раз вищих затрат води [1–3] порівняно з шкіряним виробництвом. Зокрема витрати води на стадії відмочування прісно-сухого консервування 1 т сировини становлять, м<sup>3</sup>: для шкур кроля 9, овчини і лисиці відповідно 17 і 25, а на стадії фарбування окиснювальними напівпродуктами довговолосих шкур – 175, що включає численні промивання.

Одним із варіантів вирішення проблеми скорочення витрат води на технологічні розчини може бути її активація різними методами, зокрема методом електрохімічної активації. При цьому вода набуває аномальних властивостей, у тому числі бактерицидних [1, 4], обумовлених її декластеризованим структурним станом, високим окиснювально-відновним потенціалом і термодинамічною нерівноважністю, які зберігаються продовж тривалого часу.

При розробленні інноваційних технологій важливе значення має використання біохімічних реагентів на різних стадіях технологічного циклу – відмочування та зоління-зневолошування сировини, м'якшення голини, пластифікація структурованого напівфабрикату при виготовленні еластичних шкіряних матеріалів. При цьому заслуговує на увагу суттєве скорочення витрат екологічно небезпечних сполук хрому при застосуванні у розроблених технологіях комбінованого органо-мінерального дублення.

У післядубильних обробленнях напівфабрикату хромового дублення значний науковий і практичний інтерес може мати застосування модифікованого нанокремнезему, враховуючи поверхневу активність його частинок. Поряд з цим використання алкенмалеїнової композиції на стадії наповнювання, завдяки її активному впливу на структуру і фізико-хімічні властивості шкіряного і хутрового напівфабрикату дає можливість отримати матеріали з підвищеною водостійкістю і тим самим розширити асортимент натуральних матеріалів для виготовлення виробів спеціального призначення.

# **1 МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ФОРМУВАННЯ ЕЛАСТИЧНИХ ШКІР ТА ХУТРОВОГО ВЕЛЮРУ**

При розробленні технологій виготовлення шкіряних і хутрових матеріалів досліджені процеси відмочування, знежирювання, пікелювання, дублення, додублювання, наповнювання, жирування-гідрофобізація [5–7]. Для цього використані шкури свійських тварин, зокрема великої рогатої худоби (ВРХ), коней, свиней для отримання шкіри і овець та нутрії для хутрового велюру. Як хімічні реагенти застосовано електрохімічно активовану (ЕХА) воду, широкий асортимент органічно-мінеральних речовин та їх водні розчини. Для оцінки експлуатаційних властивостей отриманих шкіряних і хутрових матеріалів використано низку фізико-хімічних методів дослідження. При встановленні оптимального складу і параметрів досліджуваних процесів проведено їх багатокритеріальну оптимізацію.

## **1.1 Матеріали і реагенти**

Для отримання шкір використано напівфабрикат хромового дублення (ТУ У 00302391-03-98) виростка, яловиці середньої та важкої після стругання на товщину 1,2–2,4 мм, кінську сировину мокросоленого консервування товщиною в ділянках передини і хазу відповідно 2,2–2,7 і 4,8–5,9 мм; напівфабрикат шкур свиней середньої площі 0,8–0,9 м<sup>2</sup> масою 31 кг після зоління і міздріння (голина). Для виготовлення хутрового велюру вибрані напівгрубі овчини прісно-сухого консервування масою 1,8–2,0 кг з гладким неоднорідним волосяним покривом, міцно зв'язаним з шкірною тканиною та перевагою пухового і проміжного волосу над остьовим з

тониною 32–34 мкм; шкури нутрії з грубим остьовим волосом площею 24–25 дм<sup>2</sup> після видалення покривного волосу.

Як основний об'ємний реагент на стадії відмочувально-дубильних процесів використано дві фракції електрохімічно активованої води – аноліт і католіт. Для приготування технологічних розчинів хімічних реагентів використано також дистильовану воду з додаванням для її електроактивації 0,2 г/дм<sup>3</sup> хлориду натрію. Аноліт і католіт отримується з рН в інтервалі 2,8–4,0, адекватному відповідному технологічному процесу, і 9,5–11,5 у електроактиваторі науково-виробничої фірми «Ековод», ТУ У29.1-1285006876.001-2000 з кремнієвим анодом і сталевим катодом та йонообмінною мембраною із хлопка спеціального переплетення [8, 9].

Для апробації технології регенерації водного балансу кінської сировини у напіввиробничих умовах фракції ЕХА води отримані у науково-дослідній лабораторії Національного університету харчових технологій на напіввиробничій установці проточного типу «Изумруд КФТО» (РФ, м. Санкт-Петербург) потужністю 60–70 дм<sup>3</sup>/год. Аноліт і католіт характеризуються рН відповідно 2,7–3,6 і 9,0–10,8 та окислювально-відновним потенціалом (ОВП) 300–1500 і –100...–700 мВ. Основні зміни рН фракцій ЕХА води відбуваються у перші дні [10], у той час як за умов зберігання у закритих ємностях без прошарку повітря водневий показник і ОВП католіту і аноліту релаксують до квазістабільного стану протягом 50 год відповідно на 3 і 16–18 % [11].

Для лужного оброблення колагенмісткої сировини використано карбонат натрію ГОСТ 5100-85, гідросульфід натрію CAS № 16721-80-5, сульфід натрію ГОСТ 596-89 і гідроксид кальцію ГОСТ 9179-77. Концентрація лужних реагентів змінюється у межах 4–35 г/дм<sup>3</sup>.

Модельним продуктом колагену дерми є голинний порошок (ГП) зі шкур великої рогатої худоби ТУ 8670-020-05431555-95.

Для дублення шкіряного напівфабрикату використано:

- основний сульфат хрому  $Cr_2(SO_4)_n(OH)_{6-2n}$  ТУ 2141-033-54138686-2003 (ОСХ) основністю 35–40 %;
- таніди мімози і верби ГОСТ 17-121-71;
- синтетичний дубитель БНС ТУ 17-06-165-89 як продукт синтезу 2-нафтолсульфо кислоти з діоксидіфенілсульфоном;
- реагенти компанії «BASF» (Німеччина) як продукти конденсації: ароматичних сульфо кислот синтан-диспергатор Tamol M із сухим залишком 95 % і рН 10 % водного розчину 7,0; на основі меланіну синтан Relugan D з вмістом сухого залишку 96 %, рН 10 % розчину 8,0; сульфону і ароматичних сульфо кислот синтан Vasyntan MLB з сухим залишком 95 %, рН 10 % розчину 4,0.

Регулюючим реагентом взаємодії ОСХ з колагеном дерми є алкілкарбокситаноламіни ТУ 3480224-79 (АКЕА):



де  $R$  – радикал аліфатичних кислот фракції  $C_{7-9}$  ГОСТ 23239-89 (АКЕА АК) чи радикал нафтоєвих кислот ГОСТ 13302-77 гасово-газойлевої фракції (АКЕА НК) з вмістом 25–30 % поліциклічних кислот і середньою молекулярною масою 244.

При дубленні напівфабрикату використовуються також реагенти: хлорид натрію ( $NaCl$ ) ТУ 9192-069-00200009527-98, мурашина кислота ( $HCOOH$ ) ГОСТ 1706-78, сірчана кислота ( $H_2SO_4$ ) ГОСТ 2184-77.

Як активний інгредієнт додублювально-наповнювальних композицій у роботі використовується нанокремнезем – аеросил А-300 (ТУ U 24.1-31695418-002:2008) з вмістом 99,8 мас. % оксиду кремнію (IV), розміром первинних частинок 4–50 нм та питомою поверхнею 300 м<sup>2</sup>/г [12, 13]. Реагент виробляється Калушським хіміко-металургійним комбінатом за ліцензією фірми Degussa (Німеччина) в м. Калуш Івано-Франківської області (Україна).

Як агент природного походження, що формує структуру шкіряного напівфабрикату хромового дублення, використовуються конденсовані таніди [14, 15] екстракту квебрахо з вмістом активної речовини 80,5 % та доброякісністю 89,3 % (Китай), який отримується методом екстрагування з кори і деревини субтропічних південноамериканських дерев сімейства сумахових та кутрових: *Schinopsis balansae*, *S. quebracho-colorado* і *Aspidos-perma quebracho-blanco* [16, 17].

У процесах додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату також використовується низка інших реагентів і матеріалів, зокрема:

– акрилова дисперсія аніонного характеру Retanal RCN-40 з рН 6.8, сухим залишком 39.8 % і в'язкістю  $12 \cdot 10^3$  сПз виробництва хімічної компанії «Cromogenia-Units, S.A.» (Іспанія);

– диспергатор танідів Trupotan G на основі фенольних сполук фірми «Trumpler» (Німеччина);

– біокаталітичні модифікатори гідролізного типу [18], синтезовані з культур штамів «*Bacillus subtilis*» (БКМ-1) і *Aspergillus awamori* (БКМ-2) є високотермостабільними без значних втрат активності за рН 6–7 для ферментної пластифікації струганого напівфабрикату хромового дублення. Ці реагенти отримані розпилювальним висушуванням упареного фільтрату культуральних рідин використані також у співвідношенні 1:1 (БКМ-3);

– жирувальний матеріал Trupol RA як суміш сульфатованих і сульфітованих синтетичних та натуральних жирів аніонного типу з вмістом активної речовини 70 %, рН 10 % емульсії 7,5 виробництва фірми Trumpler (Німеччина);

– нейногенна поверхнево-активна речовина (ПАР) СПК-50 (ТУ 2488-014-22284955-99);

– алкенмалеїновий полімер (АМП) на основі  $\alpha$ -алкенів  $C_{20-24}$  полімеризованих з малеїновим ангідридом, що являє собою 50–52 %

водно-органічного розчину полімеру з середньочисловою молекулярною масою  $38 \cdot 10^3$ ;

– алкенмалеїнова композиція (АМК) включає АМП, олеїнову кислоту (ОК) і риб'ячий жир (РЖ);

– алюмокалієвий галун  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , постачальник компанія «Allbiz» (Україна) як фіксуєчий агент.

Композиція для наповнювання-гідрофобізації велюру із шкур нутрії [19] включає АМ полімер, поліакрилову (ПА) емульсію Melio Resin A-821 фірми «Clariant» (Німеччина) і синтанний дубитель БНС.

## 1.2 Фізико-хімічні та технологічні методи дослідження

Регенерація водного балансу шкіряної сировини, яка зазнала змін в процесі консервування, досліджується при відмочуванні кінської шкіри у розчинах ЕХА води [1, 20]. Зокрема, католіт, католіт з добавкою  $Na_2S$  та суміш католіт-аноліт 5:1 використовується для вивчення кінетики поглинання води. У контрольному варіанті застосовується дистильована вода і розчин для промислового відмочування [21], що містять нейоногенну ПАР СПК-50, карбонат натрію та сульфід натрію відповідно 0.25, 0.45 і 0.30 % маси зразків. Значення рН відмочувальних розчинів вимірюється за допомогою рН-метра (Гомельський завод вимірювальних приладів, рН-340), а вміст води у зразках визначали гравіметрично.

Сорбцію лужного розчину дермою визначається ваговим методом [22], ферментно-термічну стійкість – часом повної деструкції зрізу зразка під дією ферменту панкреатину. Глибина дифузії  $h$   $Ca(OH)_2$  у структуру дерми мікроскопічним методом з використанням мікроскопа МБИ-3 після забарвлення зрізу фенолфталеїном. Витоплення желатину з напівфабрикату вимірюється на фотоелектрокалориметрі «ФЭК-56М» по калібрувальному графіку «Залежність оптичної щільності від сухого

залишку голини» з використанням як етанолону дистильованої води при довжині хвилі 520 нм.

Термічна стійкість шкіряного напівфабрикату, шкіри і шкірної тканини хутра характеризується температурою зварювання ( $T_{зв}$ ), що визначається початковим скороченням зразка при швидкості його нагрівання 2–3 °С/хв у воді чи водно-гліцериновому розчині. Перед вимірюванням  $T_{зв}$  повітряно-сухих зразків, вони замочуються у воді за температури 19–21 °С протягом 4 год.

Для досліджень водопоглинання вирізали по три зразки на групу з правої та лівої половин консервованих шкур після їх міздріння у вигляді симетричних смуг, розташованих близько до лінії, що розділяє передину і хаз. Після видалення волосся лезом бритви зразки зважуються на вагах (AXIS, AD200). Після одночасного промивання всіх зразків, вони ретельно висушуються фільтрувальним папером для видалення надлишку поверхневої води, і знову зважуються. Ця процедура повторюється через 1, 2, 3, 4, 6, 7, 16 та 17 год. Вміст води у зразках розраховується за формулою:

$$W_a = (m_1 - m_2) / m_2 \times 100 \%,$$

де  $W_a$  – вода, поглинена зразком, %;  $m_1$  і  $m_2$  – маса зразка до і після висушування фільтрувальним папером, г.

Для визначення вмісту вологи у матеріалі зразки (2–2,5 г) сушили при 102 ( $\pm 2$ ) °С протягом 4 год, врівноважуються протягом 30 хв у ексікаторі при кімнатній температурі та зважуються.

Після відмочування у напіввиробничих умовах з використанням розробленого методу кінська сировина у напівшкурах обробляється лужними реагентами при золінні сумішшю гідроксиду кальцію і сульфїду натрію за їх витрат відповідно 4 і 3 % маси консервованої сировини при рідинному коефіцієнті (РК) 1,2. Процес виконувався у барабані об'ємом 0,39 м<sup>2</sup> компанії Doze (Німеччина) на ПрАТ «Чинбар» (Україна). Подальші оброблення зеленого шкіряного напівфабрикату – голини виконуються за технологією [21].



Напівфабрикат після дублення ОСХ, віджимання і стругання на товщину 1.4–1.5 мм, додублюється 2 % ОСХ в розрахунку на  $Cr_2O_3$  від маси струганого напівфабрикату, нейтралізується сумішшю формиату і бікарбонату натрію у співвідношенні 4:1, наповнюється органічними сполуками з витратою 4 % акрилового полімеру Retanal RCN-40 хімічної компанії «Cromogenia-Units, S.A.» (Іспанія), 5 % екстракту квебрахо та пластифікується 8 % жирувального матеріалу Trirol RA виробництва фірми Трумплер (Німеччина). Завершується процес наповнювання-жирування після фіксації реагентів у структурі напівфабрикату 10 % мурашиною кислотою при рН 4.2. Після сушильно-зволожувальних процесів зразки отриманий шкіряний напівфабрикат розминається і витягується на машині вібраційного типу «Молліса» фірми Svit (Чехія).

У розробленому способі для відмочування використовується слаболужний ЕХА розчин, отриманий змішуванням фракцій католітів та анолітів при об'ємному співвідношенні 5:1. У розробленому способі процес відмочування проводився з використанням трьох половин ( $\sim 1,2 \text{ м}^2$  кожна) шкур уздовж задньої лінії хребта, тоді як згідно нинішньої технології передина і хаз обробляються окремо, отримуючи, відповідно, еластичні шкіряні матеріали.

Ступінь формування фізико-хімічних і технологічних властивостей наповненого хромового напівфабрикату і отриманого у виробничих умовах гідрофобізованого матеріалу оцінюється за хімічним складом та низкою міцнісно-деформаційних і технологічних властивостей після попереднього їх кондиціювання при  $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$  та відносній вологості повітря  $65 \pm 5 \%$  [22]. Зокрема, вологовміст шкіри визначається гравіметричним методом за температури  $100\text{--}105 \text{ }^\circ\text{C}$ , мінеральні речовини – шляхом окиснення наважок на повітрі у фарфорових тиглях за температури не вище

600 °С до досягнення постійної маси. Рідинна пікнометрія застосовується для вимірювання уявної та дійсної щільності зразків з використанням гасу, який заповнює пори.

Екстраговані жирові речовини (ЕЖР) в шкірі є незв'язаними і визначаються екстрагуванням органічними розчинниками (тетрахлорометан, діхлоретан, трихлорометан) в апараті Зайченка як речовини екстраговані органічними розчинниками (РЕОР) з наступним висушуванням за температури 128–130 °С відповідно протягом 1,5 та 1,0 год. Зв'язані жирові речовини – після видалення з наважки ЕЖР гідролітичним її руйнуванням спиртовим розчином гідроксиду натрію з наступним екстрагуванням жирних кислот діетиловим ефіром. Голину речовину (ГР) визначали за азотом методом К'ельдаля шляхом руйнування білка концентрованою сірчаною кислотою. Вміст сполук хрому – йодометричним титруванням і виражали як масову частку оксиду хрому (III).

Амінокислотний склад колагену дерми спиртово-ефірної сушки визначали методом йонообмінної хроматографії [23] з використанням автоматичного аналізатора кислот Т-339 виробництва фірми «Mikrotechna» (Чехія) і сульфополістирольних йонообмінних смол Ostin LGANB в Li-цитратному буферному одноколунковому режимі. Пористість напівфабрикату розраховується за результатами визначення об'ємним методом дійсної і умовної щільності зразків спиртово-ефірної сушки з використанням імпрегнуючої рідини гасу. Структурні зміни напівфабрикату після відмочування і зоління визначали безпосередньо на електронному мікроскопі «РЕММА-102» (Україна) [24]. Зразки для структурних досліджень готуються у виді поперечних зрізів товщиною близько 1 мм з напівфабрикату спиртово-ефірного зневоднення з наступним напиленням на їх поверхню плівки срібла товщиною 3–5 нм. Подальші технологічні процеси формування поліфункціонального шкіряного матеріалу

після лужного оброблення виконуються за промисловою технологією ПрАТ «Чинбар».

Вміст зв'язаних органічних дубильних речовин, %, у зразках шкіри розраховується за такою формулою:

$$X_{op.zv} = X_{ш} - X_{зр} ,$$

де  $X_{ш} = 100 - (X_z + X_n + X_{ov})$  – масова частка речовин шкіри у перерахунку на абсолютно суху речовину, %;

$X_z$  – масова частка загальної золи, %;

$X_n$  – масова частка органічних речовин, незв'язаних жирних кислот, екстрагованих органічними розчинниками (ГОСТ 938.5-68), %;

$X_{ov}$  – масова частка органічних водорозчинних речовин (ГОСТ 938.6-68), %;

$X_{зр}$  – масова частка голинної речовини, у перерахунку на абсолютно суху шкіру, %.

Дослідження взаємодії колагену дерми з АКЕА і ОСХ проводили на модельних системах з використанням ГП, який модифікували у 0,8 % розчині АКЕА при співвідношенні ГП : розчин реагенту 1 : 10 за масою з наступним додаванням через 0,5 год. такої ж кількості ОСХ основністю 38 % при температурі 20 °С. Для зразків ГП кислотного-сольового оброблення використано розчин  $NaCl$  і  $H_2SO_4$  з витратою відповідно 5,5 і 0,6 % обводненої маси ГП. Через 2 год від початку процесу додається 10 % розчин  $Na_2CO_3$  в кількості 0,3 % від маси ГП. Тривалість оброблення ОСХ – 5 год.

Термічні й термодинамічні властивості модифікованого ГП визначаються методом термогравіметрії на дериватографі ОД-102 в інтервалі температур 20–600 °С зі швидкістю нагрівання зразків 10 °/хв [25] у атмосфері гелію. Ефект упорядкованості структури колагену ГП визначається за ентальпією плавлення  $\Delta H$  щодо теплового ефекту еталона – бензойної кислоти, а сумарну енергію активації деструкції  $E_a$ , що характеризує дефектність

надмолекулярної структури колагену, розраховували за методом Фрімена-Керрола [26]. Термостійкість ГП оцінювалась за втратою маси при нагріванні до 300 °С ( $\Delta m_{300}$ ). Про інтенсивність взаємодії між макромолекулами колагену ГП свідчать температури початку і максимуму плавлення відповідно  $T_{п.п}$  і  $T_{м.п}$ , початку деструкції  $T_{пд}$  та максимальної швидкості деструкції  $T_{мд}$  зразка.

Вихід площі матеріалу визначали за допомогою спеціалізованого електромеханічного обладнання (фірма Svit, Чехія, модель 07484 / P1).

Пористість  $P$  шкіри визначали за відношенням об'єму пор до її уявного об'єму, %. Об'ємний вихід – за відношенням об'єму повітряно-сухого зразка шкіри до об'єму добутку маси зразка на його уявну питому масу. Паропроникність зразків, визначали ексикаторним методом з використанням спеціальних стаканчиків і сірчаної кислоти [27]. Повітропроникність встановлюється об'ємом повітря, який проник через зразок шкіри при різниці тисків 1 кПа. Гігроскопічність – за приростом повітряно-сухої маси зразків шкіри після їх зволоження в ексикаторі над водою до повітряно-сухої маси. Вологовіддачу – за втратою маси зразками шкіри на повітрі протягом 8 год за нормальних умов.

При визначенні водопомокання шкіри в динамічних умовах (ВДУ), хв, використані прилади «ПВД-2» (РФ) і «IG/IUP 10» фірми Giuliani (Італія) за швидкості деформування відповідно 24, 70, 120 і 52  $хв^{-1}$ . Властивості шкір при сферичному деформуванні оцінюються на приладі ПОВШ (Україна) з використанням пуансону з радіусом півсфери 5 мм. Фізико-механічні властивості шкір вихідних, після контакту їх з водою за температури 20–22 °С протягом 24 год, їх висушування у вільному стані та кондиціювання такої ж тривалості оцінюються на машині РТ-250М (РФ) при швидкості деформування 0,09  $м \cdot хв^{-1}$ . При цьому визначали: межу міцності, МПа; подовження при напруженні 9,81 МПа, %, та інші показники. Визначення

показників жорсткості, сН, і пружності, % (відповідно Ж і П), проводиться на приладі «ПЖУ-12М» (РФ) при циклічному обводненні-висушуванні зразків шкір розміром 20×160 мм. При цьому за жорсткість шкіри, приймалась залишкова деформація зразка після його витримування по 30 с під навантаженням і після його розвантаження. Адгезія покриття визначається з використанням 18 % розчину поліметилакриламід у бутиловому спирті й толуолі 1:9. Відносна похибка визначення фізико-хімічних показників складала 3–4 %, фізико-механічних 5–6 %.

Для дослідження взаємодії додублювальних-наповнювальних хімічних реагентів з напівфабрикатом хромового дублення використаний хромований<sup>1</sup> желатин, як модель колагену дерми шкіряного напівфабрикату, структурованого комплексними сполуками хрому (III). Дослідження взаємодії структурованого комплексними сполуками хрому (III) харчового желатину марки П-11 (ДСТУ 3938-99) з додублювальними-наповнювальними хімічними реагентами проводиться методом інфрачервоної спектроскопії на спектрометрі Infinity 1s компанії Shimadzu (Японія) з використанням приставки порушеного повного внутрішнього відбиття (attenuated total reflectance) [28] встановленої в кюветному відділенні приладу з Фур'є-перетворенням (Fourier transform infrared spectroscopy) ATR-FTIR. Вибрана методика дозволяє одержати інформативні спектральні дані щодо взаємодії додублюючих агентів з колагеном дерми [29, 30]. Інфрачервоні спектри ATR записані з розділенням 2 см<sup>-1</sup> після 25 сканувань, що забезпечує необхідне співвідношення сигнал/шум в діапазоні вимірювань 400–4000 см<sup>-1</sup>. Суть спектроскопічного аналізу взаємодії сполук реагентів з хромованим желатином полягає в ідентифікації окремих хімічних груп шляхом наближення їх характеристичних частот [31].

---

<sup>1</sup>) Витрата хромового дубителя складає 1,5 % оксиду хрому (III) від маси сухого желатину.

Для дослідження використані зразки у вигляді плівок товщиною 50–60 мкм, отриманих з 2 % водного розчину хромованого желатину з рН 4,0–4,2. Двокомпонентні системи «хромований желатин-реагент» отримані шляхом суміщення реагентів з врахуванням умов технологічного режиму процесу додублювання-наповнювання. Вода з цих систем видалялася протягом доби за температури 22–25 °С з наступним доведенням до постійної маси у сушильній шафі SNOL 67/350 (Литва) при 80–90 °С. Зразки порошоків (нанокремнезем А-300, квебрахо, хромовий дубитель) готуються у вигляді суміші з неводним бромідом калію у співвідношенні 10/90.

Для характеристики хімічних реагентів та їх взаємодії з колагеном дерми використовується також метод лазерної кореляційної спектроскопії на спектрометрі ZetaSiser-3 фірми «Malvern Instrument» (США) обладнаному корелятором Multi computing correlator type 7032 CE [32], що ґрунтується на процесі розсіювання світла поверхнею рухомого мікрооб'єкту. Оскільки у колоїдних розчинах мають місце випадкові поступальні переміщення частинок, їх випадкове обертання, ротаційна і трансляційна дифузія та модуляція форми внаслідок внутрішніх рухів, то все це приводить до зміни частоти розсіяного світла дисперсними частинками. При попаданні вихідного і розсіяного світла на детектор виникає динамічна картина інтерференції суми коливань з дуже близькими частотами, яка відома як «відбиття». Отже весь інформаційний сигнал концентрується в ділянці низьких частот, а його аналіз виконується за допомогою багатоканального аналізатора спектру та колориметра. Визначальними характеристиками дисперсних систем були середній гідродинамічний діаметр частинок, коефіцієнт полідисперсності та дзета-потенціал у вихідному стані й при взаємодії між собою. Діапазон вимірювання розміру частинок становив 0,3 нм – 10 мкм при точності їх визначення  $\pm 2$  %.

Перед дослідженням суспензій застосовується їх ультразвукове оброблення за допомогою диспергатора марки Badelin sonopuls

HD2070 з наконечником MS 73, частотою 22 кГц, потужністю 40 Вт за температури 25 °С протягом 3 хв з інтенсивністю 75 % потужності приладу. Значення рН дисперсій хімічних реагентів і робочих розчинів виміряні йонометром ЭВ-74.

Досліджувану дисперсію концентрацією, яка відповідала технологічному використанню, об'ємом 1 см<sup>3</sup> поміщали в оптичну кювету діаметром 10 мм, яку вставляли у термостатовану комірку лазерного кореляційного спектрометра за температури 25 °С. Реєстрація і статистичне оброблення розсіяного від суспензії лазерного випромінювання виконуються за допомогою гелій-неонового лазера ЛГ-111 потужністю 25 мВт та довжиною хвилі 633 нм протягом 60–80 секунд. Потім за допомогою стандартних комп'ютерних програм розраховуються характеристики дисперсних систем.

Дослідження структури зразків шкіряного напівфабрикату наповненого нанокремнеземвмісною композицією проводиться на емісійному скануючому електронному мікроскопі (SEM) з високою роздільною здатністю Mira 3 LMU (Tescan, Чехія). Для мікроскопічного дослідження зразки напівфабрикату прикріплюються до предметного столика електропровідною графітовою фарбою і покриваються плівкою золота товщиною 20 нм за допомогою йонного розпилювача Gatan Pecs 682. Ділянки інтересів були зображені за допомогою вторинного електронного детектора з прискорювальною напругою 10 кВ. Для хімічної характеристики поверхні зразків проводиться елементний аналіз за допомогою енерго-дисперсійної рентгенівської спектроскопії з використанням оксфордського детектору X-max з активною площею кристалів 80 мм<sup>2</sup>.

Ступінь формування фізико-хімічних і технологічних властивостей напівфабрикату хромового дублення, наповненого нанокремнеземвмісною композицією та отриманої у виробничих

умовах шкіри оцінюються за низкою міцнісно-деформаційних і технологічних властивостей, у тому числі за виходом її об'єму та площі.

Хімічний склад шкіряного напівфабрикату визначали за методиками [27]. При цьому полімерні сполуки визначали ваговим методом з наважки після екстрагування жирових речовин, вивітрювання запаху розчинників на повітрі, руйнування шкіри пероксидом водню в присутності щавлевої кислоти при кип'ятінні. Полімер відділяли фільтруванням через попередньо висушений, зважений і змочений водою паперовий фільтр. Оксид кремнію (IV) також визначався ваговим методом із золи після відділенням через фільтр водорозчинних сполук хрому і алюмінію.

Теплозахисну здатність гідрофобізованого хутрового велюру нутрії визначали за сумарним тепловим опором (СТО) [22] на приладі ПТС-225 (РФ) з використанням цілих шкур. Зразки хутрового велюру випробовуються без обдування і з обдуванням при напрямі повітряного потоку під кутом  $45^\circ$  до поверхні зразка з швидкістю 5 м/с. Сумарний тепловий опір  $R$ ,  $\text{м}^2 \cdot ^\circ\text{C}/\text{Вт}$ , розраховується за формулою:

$$R = \frac{3C_1}{FK \cdot 3C_1z - a + C_2},$$

де  $C_1$  – повна теплоємність пластини, Дж/ $^\circ\text{C}$ ;

$F$  – стала пластини, Дж/ $^\circ\text{C}/\text{м}^2$ ;

$K$  – коефіцієнт розсіювання теплового потоку по зразку хутра;

$z$  – темп охолодження пластини приладу, с;

$a$  – поправка на розсіювання теплового потоку в приладі,  $\text{с}^{-1}$ ;

$C_2$  – повна теплоємність пластини зі зразком, Дж/ $^\circ\text{C}$ . При цьому

$$C_2 = 1,675 \cdot 10^3 qS,$$

де  $1,675 \cdot 10^3$  – питома теплоємність матеріалу органічного походження, Дж/кг/ $^\circ\text{C}$ ;

$q$  – маса 1  $\text{м}^2$  зразка, кг;



$S$  – площа пластини приладу,  $\text{м}^2$ .

Для визначення теплофізичних властивостей шкіряного матеріалу із шкур свиней використали прилад Alambeta фірми SENSORA (Чехія) [33]. Для цього вимірюється тепловий опір  $R$ ,  $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Вт}$  і коефіцієнти теплопровідності  $\lambda$ ,  $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} / \text{К}$  та теплового поглинання  $b$ ,  $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{1/2} / \text{К}$ .

### **1.3 Методи математичного моделювання і оптимізації експерименту**

Для скорочення експериментальних досліджень при оптимізації багатofакторного фізико-хімічного процесу додублювання-наповнювання у роботі застосовано математичне моделювання, зокрема для складу композиції за методом Макліна-Андерсона при обмеженнях на інгредієнти і для технологічного процесу – центральний композиційний ротатабельний план (ЦКРП) другого порядку. При цьому метод Макліна-Андерсона був модифікований прив'язкою до математичної моделі та синтезом плану за критерієм D [34]. ЦКРП, запропонований Боксом-Хантером на основі стандартної матриці повного факторного експерименту додаванням дослідів у зіркових точках і центрі плану легко добудовується до більш високого порядку. Застосовані плани експерименту дають можливість отримувати інформацію у вигляді математичних моделей, які використовуються для пошуку оптимуму. З цією метою використовується критерій Харрінгтона (функцію бажаності) [35] для багатокритеріальних технологічних систем.

#### **1.3.1 Модифікований метод Макліна-Андерсона**

Для оптимізації складу додублювально-наповнювальної композиції використовують різні методи математичного

моделювання, які враховують особливості її хімічного складу інгредієнтів. При вирішенні цієї проблеми виникають суттєві труднощі, зумовлені обмеженістю інтервального вмісту інгредієнтів композиції, що визначається специфічними особливостями їх фізико-хімічних властивостей.

Для моделювання складу додублювально-наповнювальної композиції використана математична модель неповного 3-порядку:

$$\hat{y} = \sum_{i=1}^k b_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k b_{ij} x_i x_j + b_{ij\dots k} x_i x_j \dots x_k, \quad (1.1)$$

де  $\hat{y}$  – вихідна змінна за прогнозом;  $b_i$ ,  $b_{ij}$ ,  $b_{ij\dots k}$  – коефіцієнти моделі;  $x_i$  – інгредієнти композиції ( $i = 1, 2, \dots, k$ );  $k$  – кількість факторів;  $i, j$  – лічильники факторів.

В моделі (1.1) має зберігатись умова:

$$\sum_{i=1}^k x_i = 1. \quad (1.2)$$

В експериментах з технологічних міркувань накладені обмеження на числові значення інгредієнтів  $x_i$ :

$$0 \leq \alpha_i \leq x_i \leq \beta_i \leq 1 \quad (i = 1, 2, \dots, k), \quad (1.3)$$

де  $\alpha_i$  і  $\beta_i$  – обмеження інгредієнтів композиції (таблиця 2.35).

У зв'язку з обмеженнями на компоненти план експерименту синтезують для конкретної моделі на основі теоретичних точок-кандидатів, знайдених з використанням методу Макліна-Андерсона. В подальшому за критерієм  $D$ -оптимальності відбираємо з них методом сканування всіх можливих комбінацій отриманих планів той з них, що має мінімальний визначник дисперсійної матриці плану.

Можливі точки-кандидати для синтезу оптимального плану визначаються за наступним алгоритмом [36]:

– для кожного з компонентів виписуються всі можливі комбінації нижніх і верхніх рівнів  $\alpha_i$  і  $\beta_i$  з (таблиця 2.35), пропускаючи у кожній комбінації вміст одного з них;

– з всіх комбінацій вибираються ті, у яких сума компонентів менше 1 і в них додається пропущений інгредієнт, але тільки у тому випадку, якщо не порушується умова (1.2). При цьому комбінація з доданим інгредієнтом, що задовольняє умовам (1.3), а отже і (1.2) є координатами вершин шуканого багатогранника. Необхідно замітити, що повторювані вершини мають бути пропущені, а розмірність отриманого багатогранника завжди дорівнює  $k-1$ ;

– виділяються  $r$ -мірні грані (гіперграні) багатогранника ( $1 \leq r \leq k$ ):  $r = 1$  – ребро,  $r = 2$  – грань,  $r = 3$  – гіпергрань; при цьому грань розмірністю  $r$  утворюється групою вершин, які мають  $k - r - 1$  однакові координати. Важливо замітити, що  $r$ -мірну грань може утворити різне число вершин, тому необхідно вибирати максимальне число вершин, що мають  $(k - r - 1)$ -однакових координат, які й утворюють  $r$ -мірну грань;

– визначаються координати центрів (центроїдів) всіх виділених  $r$ -мірних граней багатогранника як середні значення координат вершин, які утворюють відповідну грань;

– визначаються координати загального центроїду багатогранника як середнє значення координат усіх вершин цього багатогранника.

Теоретичні точки-кандидати Макліна-Андерсона, отримані за наведеним вище алгоритмом і обмеженнями на інгредієнти (таблиця 2.35) та програмою кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів Національного технічного університету (КПІ імені Ігоря Сікорського) для трьохінгредієнтної композиції, наведені в таблиці 2.36.

При виготовленні еластичних шкір для верху взуття у роботі використана наповнювальна композиція для підвищення технологічних властивостей шкіряний напівфабрикату з сировини ВРХ мокросоленого консервування – яловиці важкої хромового способу дублення. Шкіряний напівфабрикат, отриманий в умовах

ПрАТ «Чинбар» (Україна, м. Київ) за технологією виробництва шкір для верху взуття цього підприємства, після віджимання і стругання на товщину 1,3–1,5 мм. Властивості складу наповнювальної композиції досліджуються на 10 скомплектованих партіях по 8 зразків напівфабрикату розміром 8×25 см, відібраних за методом асиметричної бахромки [27] по дві смуги з обох боків хребтової лінії.

Коефіцієнти математичної моделі визначаються за методом найменших квадратів (МНК) у матричній формі

$$B = (F^T F)^{-1} F^T Y, \quad (1.4)$$

де  $B$  – вектор шуканих коефіцієнтів;

$Y$  – колонка значень залежної змінної, які спостерігались у дослідках.

Адекватність моделі перевіряється за співвідношенням (1.5) у кожній контрольній точці, які на думку дослідника заслуговують на увагу:

$$t_p < t_T\{q; f\} \quad (1.5)$$

де  $t_p$  – розраховане значення критерію Стьюдента (1.5);

$q$  – рівень значущості;

$f = z \cdot (m - 1)$  – число ступенів вільності;

$z$  – кількість контрольних точок;

$m$  – число паралельних дослідів.

$$t_p = \frac{|y_i - \hat{y}_i| \sqrt{m}}{s_{експ} \sqrt{1 + \zeta}} \quad (1.6)$$

де  $y_i, \hat{y}_i$  – відповідно експериментальне і розраховане за моделлю значення вихідної змінної в  $i$ -контрольній точці;

$$s_{експ} = \sqrt{s_{експ}^2}, \quad s_{експ}^2 = \frac{1}{z(m-1)} \sum_{i=1}^z \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y}_i)^2, \quad \bar{y}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m y_{ij} - \text{похибка}$$

дослідку;

$\xi$  – похибка передбачення вихідної змінної залежно від розташування контрольної точки на симплексі, що визначається за залежністю:

$$\xi = \bar{f}^T(\bar{x})D\bar{f}(\bar{x}), \quad (1.7)$$

де  $\bar{f}(\bar{x})$  – вектор-функція, що залежить від виду моделі та координат контрольних точок.

### 1.3.2 Центральне композиційне ротатабельне планування

В основу ЦКРП другого порядку покладено повний факторний експеримент, доповнений дослідями в зіркових точках у кількості  $n_\alpha$  і центрі плану –  $n_0$ , які дозволяють оцінити похибку експерименту [37]. Математична модель процесу має вигляд:

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n b_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n b_{ii} x_i^2, \quad (1.8)$$

де  $\hat{y}$  – прогнозне значення залежної змінної;  $x_i$  – фактори;  
 $n$  – кількість факторів;  $b_0, b_i, b_{ij}, b_{ii}$  – коефіцієнти моделі;  
 $i, j$  – лічильники факторів.

План експерименту в кодованих значеннях для трьохфакторного процесу наведено в таблиці 1.1. Для дослідження ефективності

Таблиця 1.1 – План ЦКРП другого порядку в кодованій формі

Фактор	Експериментальна точка																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$x_1$	+	-	+	-	+	-	+	-	$+\alpha$	$-\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_2$	+	+	-	-	+	+	-	-	0	0	$+\alpha$	$-\alpha$	0	0	0	0	0	0	0	0
$x_3$	+	+	+	+	-	-	-	-	0	0	0	0	$+\alpha$	$-\alpha$	0	0	0	0	0	0

**Примітка.** Знаками «+» і «-» позначаються відповідні рівні: верхній +1 і нижній -1, а величина зіркового плеча  $\alpha = 1.682$ .

впливу факторів на фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу використовується напівфабрикат хромового дублення при наповнюванні-жируванні – яловиця важка після стругання на товщину 1,5–1,6 мм [38]. З чепрачної ділянки напівфабрикату за методом асиметричної бахромки [27] скомплектовано 20 партій зразків (рисунок 1.1).

	10	120	50	240
01.1	6.2		11.3	16.4
02.1	7.2		12.3	17.4
03.1	8.2		13.3	18.4
04.1	9.2		14.3	19.4
05.1	10.2		15.3	20.4
06.1	11.2		16.3	1.5
07.1	12.2		17.3	2.5
08.1	13.2		18.3	3.5
09.1	14.2		19.3	4.5
10.1	15.2		20.3	5.5
11.1	16.2		1.4	6.5
12.1	17.2		2.4	7.5
13.1	18.2		3.4	8.5
14.1	19.2		4.4	9.5
15.1	20.2		5.4	10.5
16.1	1.3		6.4	11.5
17.1	2.3		7.4	12.5
18.1	3.3		8.4	13.5
19.1	4.3		9.4	14.5
20.1	5.3		10.4	15.5
1.2	6.3		11.4	16.5
2.2	7.3		12.4	17.5
3.2	8.3		13.4	18.5
4.2	9.3		14.4	19.5
5.2	10.3		15.4	20.5

**Примітка 1.** Цифри цілі указують номер партії, десяті – номер зразка у партії.

**Примітка 2.** Незаштриховані смужки праворуч (партія 1) всіх зразків розміром 10×30 мм використовуються для визначення формування об'єму.

**Рисунок 1.1 – Схема комплектування зразків чепрачної ділянки яловиці важкої у партії за методом асиметричної бахромки**

Перехід від кодованих  $x_i$  до технологічних значень  $X_i$  здійснюється за формулою:

$$x_i = \frac{X_i - X_{i0}}{\Delta X_i}, \quad (1.9)$$

де  $X_{i0}$  – нульовий рівень фактору,  $\Delta X_i$  – інтервал варіювання.

Похибка експерименту  $s_{експ}^2$  розраховується з використанням експериментальних точок центру плану за формулою:

$$s_{експ}^2 = \frac{1}{n_0 - 1} \sum_{i=1}^{n_0} (y_{i0} - \bar{y}_0)^2 \text{ при } \bar{y}_0 = \frac{1}{n_0} \sum_{i=1}^{n_0} y_{i0}. \quad (1.10)$$

Значущість коефіцієнтів математичної моделі перевіряли за критерієм Ст'юдента відповідно з формулою:

$$t\{b_j\} = \frac{|b_j|}{s\{b_j\}} > t_{табл}[q; f_{експ}] \text{ при } s\{b_j\} = \sqrt{d_{jj} s_{експ}^2}, \quad (1.11)$$

де  $q$  – рівень значущості критерію;

$f_{експ} = n_0 - 1$  – число ступенів свободи;

$d_{jj}$  – відповідний діагональний елемент дисперсійної матриці  $D$ .

Коефіцієнт моделі вважається значущим у випадку розрахункового значення критерію Ст'юдента більшого за табличне. Перевірка адекватності моделі виконується за критерієм Фішера:

$$F_p = \frac{s_{ад}^2}{s_{експ}^2} \geq F_{табл}[q; f_{ад}; f_{експ}], \quad (1.12)$$

де  $F_p, F_{табл}$  – розрахункове і табличне значення критерію Фішера,

$$s_{ад}^2 = \frac{s_{зал} - s_{експ}}{f_{ад}} \text{ при } s_{зал}^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n - l}, \quad (1.13)$$

$f_{ад} = f_{зал} - f_{експ}$ ,  $f_{зал} = n - l$  – число ступенів вільності дисперсії відповідно адекватності та залишкової.

Слід відзначити, що адекватність моделі розраховували після виключення незначущих коефіцієнтів<sup>2</sup>.

### 1.3.3 Визначення оптимального складу композиції та процесу за функцією бажаності

Використання математичних моделей (1.1 і 1.8) як цільових функцій передбачає розв'язання задачі багатокритеріальної умовної оптимізації. Оскільки отримані моделі включають декілька параметрів оптимізації і кожна з них має декілька факторів, що впливають на процес, то для розв'язання такої задачі використано метод Харрінгтона (функцію бажаності) [35]:

$$\Phi = \sqrt[m]{d_1 d_2 \dots d_m}, \quad (1.14)$$

де  $m$  – кількість залежних змінних, що впливають на процес наповнювання-жирування;

$d_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ) – часткова функція бажаності  $i$ -го показника  $y_i$ , що приймає значення в інтервалі  $[0; 1]$ , визначається за формулою:

$$d_i = \exp[-\exp(-y'_i)], \quad (1.15)$$

де  $y'_i$  – безрозмірне значення показника якості  $y_i$ , що визначається за лінійною залежністю:

$$y'_i = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i. \quad (1.16)$$

Коефіцієнти  $b_0^{(i)}$ ,  $b_1^{(i)}$  залежності (1.16) визначаються із системи рівнянь:

$$\begin{cases} y_i^{\text{гірше}} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{\text{гірше}} \\ y_i^{\text{краще}} = b_0^{(i)} + b_1^{(i)} y_i^{\text{краще}} \end{cases}, \quad (i = 1, 2, \dots, m), \quad (1.17)$$

де  $y_i^{\text{гірше}}$ ,  $y_i^{\text{краще}}$  – відповідно гірше і краще значення критерію якості шкіряного напівфабрикату  $y_i$ , яке встановлюється дослідником;

---

<sup>2)</sup> У випадку незначущого коефіцієнта  $b_{ii}$  інші коефіцієнти  $b_{ii}$  і вільний член  $b_0$  перераховуються.



$y_i^{\text{гірше}}, y_i^{\text{краще}}$  – гірше і краще значення безрозмірного критерію, що визначаються на підставі формули (1.15) за залежностями:

$$y_i^{\text{гірше}} = -\ln(-\ln d_{\text{гірше}}), \quad y_i^{\text{краще}} = -\ln(-\ln d_{\text{краще}}), \quad (1.18)$$

де  $d_{\text{гірше}}$  і  $d_{\text{краще}}$  – гірше і краще значення часткових функцій бажаності (1.16), які, зазвичай, приймають на практиці відповідно значення 0,2 і 0,8.

Максимум функції бажаності  $\Phi$ , побудованої за (1.14), відповідає оптимальному складу композиції чи режиму процесу  $\bar{x}^{\text{opt}}$ , який має найкращі компромісні значення показників вихідних змінних  $y_i$  ( $i = 1, 2, \dots, m$ ).

Отже, для розроблення оптимального складу додублювально-наповнювальної композиції та її використання в технології виробництва еластичних шкіряних матеріалів і хутра застосовано модифікований метод Макліна-Андерсона, центральне композиційне планування другого порядку та функцію бажаності за методом Харрінгтона.

## **2 ФОРМУВАННЯ ШКІРЯНИХ І ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ ШИРОКОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

Еластичні шкіряні й хутрові матеріали завдяки комплексу цінних експлуатаційних властивостей широко використовуються для виготовлення різних видів взуттєвих і одягових виробів, як матеріали оздоблювальні та медичного призначення. Для їх формування застосовуються шкури свійських і диких тварин різних видів, розмірів, товщин, методів консервування та технологій перероблення у готові матеріали. На відміну від дрібної шкіряної сировини, область використання готових матеріалів якої обмежена, у випадку крупної сировини, завдяки розширенню застосованих технологій її перероблення, асортимент матеріалів і поліфункціональність яких суттєво збільшуються. При цьому ефективність використання сировини у другому випадку може бути значно підвищена в результаті збільшення площі напівфабрикату при багаторазовому його двоїнні та зручності розкроювання отриманого матеріалу.

Глибокі структурні перетворення натуральної сировини обумовлені комплексом колоїдно-хімічних процесів, які починаються у шкіряному виробництві на стадії відмочувально-зольних оброблень, а у виробництві хутра – відмочувально-кислотно-сольових оброблень. При цьому видаляються зі структури шкур неструктуризовані компоненти дерми, підшкірна клітковина, руйнуються амідні міжфібрилярні зв'язки, що сприяє активній взаємодії хімічних реагентів з колагеном дерми у подальших процесах структурування і додублювання-наповнювання отриманого напівфабрикату.

## 2.1 Відмочувально-зольні процеси

Вирішальний вплив на структурні перетворення шкіряної сировини у відмочувально-зольних процесах спричиняє як склад технологічного розчину, так і умови його взаємодії з колагеном дерми. Результати дослідження впливу температури і концентрації  $Na_2CO_3$  на процес дифузії та десорбції консерванта  $NaCl$  і глобулярних білків із шкур ВРХ мокросоленого консервування – бичини при співвідношенні дисперсія реагентів / сировина 1,5 : 1,0 наведено в таблиці 2.1 [39].

Таблиця 2.1 – Кінетика зміни вологовмісту середнього шару і складових шкіряної сировини при зворотній дифузії

Тривалість відмочування, год	Вологовміст, %, при температурі, °С		Концентрація у розчині, г/дм <sup>3</sup>		
			<i>NaCl</i>	Глобулярних білків при °С	
	28*	20**			28
0	47,5	47,5	0	0	0
2,5	57,0 / 59,0	56,0 / 58,0	78,0	2,73	2,16
5,0	62,5 / 64,5	60,5 / 63,0	107,0	3,64	2,62
6,0	63,5 / 65,5	61,0 / 64,3	126,0	4,26	2,87
8,0	65,3 / 66,5	62,3 / 65,0	138,0	4,94	3,93
9,0	65,7 / 67,0	62,5 / 65,0	141,0	5,21	4,31

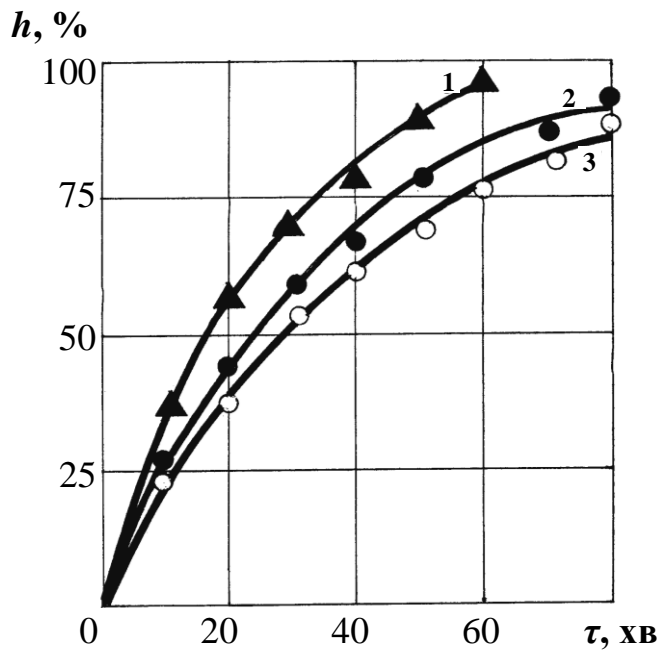
**Примітка.** У чисельнику і знаменнику наведені відповідно значення без використання карбонату натрію і за його концентрації, г/дм<sup>3</sup>: \* – 4, \*\* – 12.

З наведених даних видно, що з підвищенням у технологічному розчині концентрації  $Na_2CO_3$ , температури процесу та його тривалості ступінь обводнення сировини зростає. При цьому підвищення температури на 8 °С дозволяє зменшити концентрацію  $Na_2CO_3$  у три рази і тривалість його взаємодії з сировиною на 37–39 % протягом 5,0–5,5 год. Отже, проведення процесу відмочування

шкіряної сировини при 28 °С забезпечує максимальне наближення напівфабрикату за вмістом вологи до нативного стану, якому відповідає близько 70 % [40], при якому досягається максимальна рухливість структурних елементів колагену дерми шкіур, що сприятиме ефективній дифузії хімічних реагентів у структуру дерми. Одночасно відбувається зворотна дифузія глобулярних білків і 69,0 %  $NaCl$  при досліджених температурах. В подальших лужних обробленнях напівфабрикату, що включають промивання, відбувається практично повне звільнення його структури від цих компонентів.

При подальшій взаємодії дерми шкіур тварин з хімічно більш активним лужним реагентом  $Ca(OH)_2$  при золінні відбувається руйнування водневих і хімічних зв'язків між альбумінами, глобулінами, мукополісахаридами, ліпідами та елементами фібрилярної структури колагену [41]. При цьому відбувається подальше їх видалення з голини у технологічну дисперсію під дією механічної деформації напівфабрикату у рухомому апараті. Слід відзначити, що при лужному обробленні у структурі дерми залишаються еластинові і ретикулінові волокна, завдяки їх високій хімічній стійкості.

Проведені дослідження процесу дифузії  $Ca(OH)_2$  у дерму (рисунок 2.1), характеризуються високою початковою швидкістю з подальшим сповільненням. При цьому інтенсивність процесу підвищується зі збільшенням концентрації реагенту, а швидкість його проникання на глибину 70 % товщини дерми зменшується у два рази при концентрації 35 г/дм<sup>3</sup> порівняно з мінімальною концентрацією у технологічній дисперсії. Це може бути обумовлено ефективною взаємодією дисперсії  $Ca(OH)_2$  з колагеном дерми, внаслідок якої її структура стає більш однорідною. При цьому руйнуються амідні зв'язки йонного типу між бічними радикалами поліпептидних ланцюгів колагену і звільнені карбоксильні групи



Пимітка 1. Температура 28 °С.

Примітка 2. Концентрація  $Ca(OH)_2$ , г/дм<sup>3</sup>: крива 1 – 35, 2 – 15, 3 – 5.

Рисунок 2.1 – Кінетика дифузії  $Ca(OH)_2$  у дерму шкіри

$Ca(OH)_2$  суттєво зростає їх водопоглинення (таблиця 2.2).

утворюють комплексні сполуки з  $Ca(OH)_2$  [42].

Разом з тим частина продифундованого лужного реагенту знаходиться у незв'язаному стані в макропорах обводненого напівфабрикату.

В результаті хімічної взаємодії лужної дисперсії з колагеном дерми протягом наступних 12 год відбуваються подальші її еволюційні зміни. В процесі тривалої взаємодії гідрофільних зразків напівфабрикату з дисперсією

Таблиця 2.2 – Властивості напівфабрикату після лужного оброблення

Показник	Значення показника за варіантом				
	1	2	3	4*	5
Співвідношення технологічна дисперсія / сировина, дм <sup>3</sup> /кг	0,5	1,0	1,5	1,5	3,0
Концентрація, г/дм <sup>3</sup> , гідроксиду кальцію	30,0	15,0	10,0	10,0	5,0
сульфіду натрію	36,0	18,0	12,0	12,0	6,0
Вологовміст голини, %	78,0	81,0	81,5	77,7	84,5
Температура зварювання, °С	58,0	54,0	54,0	60,0	57,0
Вихід площі напівфабрикату, %	89,0	92,0	93,0	88,0	89,0

Примітка. \* Без відмочування сировини.

Як видно з наведених даних після лужного оброблення напівфабрикату дисперсіями  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  і  $\text{Na}_2\text{S}$  вологовміст голини суттєво залежить від співвідношення цих реагентів у системі «технологічна дисперсія / напівфабрикат», досягаючи максимального зниження при його найбільшому значенні. Це може бути обумовлено підвищеною дисперсністю частинок лужного реагенту при нижчій його концентрації й відповідною величиною їх дифузії у напівфабрикат, що сприяє водопоглинанню. Слід відзначити, що мінімальне значення водопоглинання спостерігається для зразка без попереднього обводнення перед лужним обробленням, який містить консервуючі речовини.

Результатам дослідження стану напівфабрикату лужного оброблення мінімального і максимального значення водопоглинання відповідають підвищені значення гідротермічної стійкості (ГТС) зразків. Це може свідчити про одночасний вплив на стан структури напівфабрикату як взаємодії лужних реагентів з колагеном дерми, так і утворення внутрішніх напружень, які сприяють зниженню гідротермічної стійкості внаслідок надмірного поглинання води колагеном дерми завдяки високої гідрофільності сорбованих лужних реагентів. Мінімальні значення гідротермічної стійкості указують на найбільший ступінь поділу фібрилярної структури і потенційну її доступність до ефективного проведення подальших технологічних оброблень.

Отже, найбільші структурні зміни у колагені дерми відбуваються при концентрації  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  10–15 г/дм<sup>3</sup> за співвідношення інгредієнтів технологічна дисперсія / сировина 1,0–1,5 / 1,0. Збільшення гідротермічної стійкості голини обумовлено надмірним поглинанням робочого розчину, при якому зростають пружні властивості дерми. При цих же умовах лужного оброблення напівфабрикату досягається максимальний вихід площі шкіряного

напівфабрикату, що свідчить про глибші структурні зміни колагену дерми.

Поряд з цим про стан структури напівфабрикату може свідчити кількість деструктурованого колагену – желатину після лужного оброблення напівфабрикату за різних температур (рисунок 2.2).

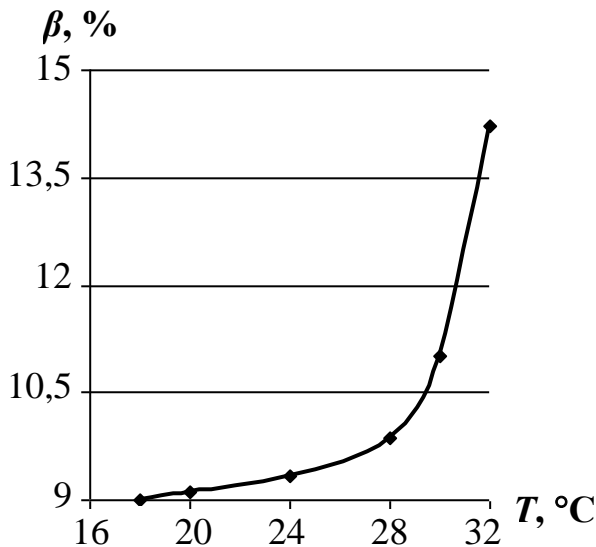


Рисунок 2.2 – Залежність кількості витопленого желатину з голени від температури зоління

Суттєве небажане збільшення кількості виплавленого желатину починаючи з температури 28 °C свідчить про початок деструктивних процесів міжмолекулярних та внутрішньомолекулярних зв'язків макромолекул колагену. Отже, як показують результати проведених досліджень, відмочувально-зольні процеси шкіряної сировини доцільно виконувати за температури 26–28 °C.

Про це свідчать також дослідження амінокислотного складу напівфабрикату зеленого при 28 °C (таблиця 2.3). Як показали результати проведених досліджень гідролізатів дерми, вміст в них амінокислот для зразків зелених при 28 і 20 °C практично не відрізняється. Деяку відмінність кількості гліцину від теоретично розрахованого значення 33,3 % [43] можна пояснити наявністю у дермі неколагенових білків.

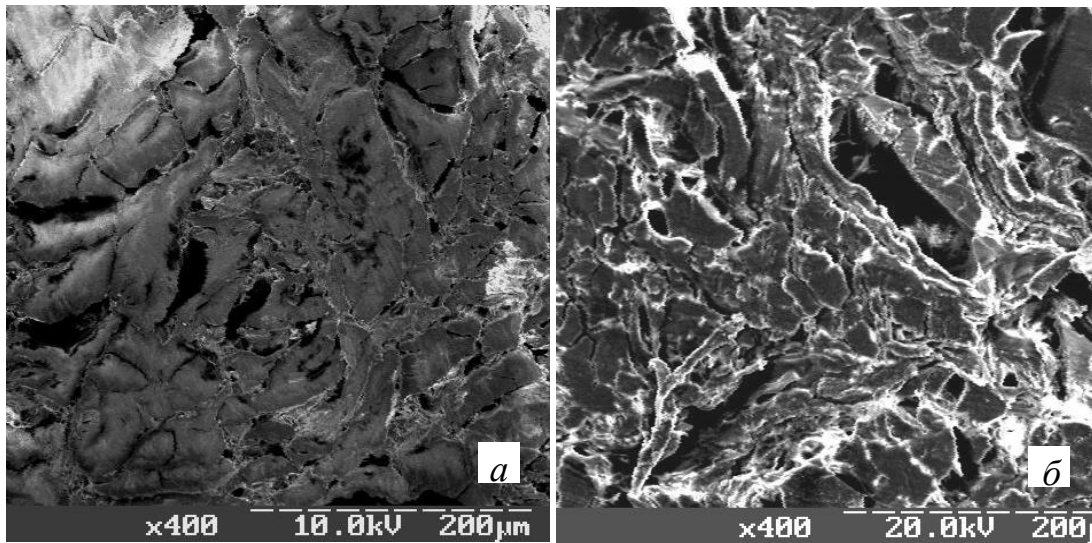
Про суттєві структурні перетворення дерми шкур тварин при формуванні шкіряного матеріалу у відмочувально-зольних процесах безпосередньо свідчать результати електронно-мікроскопічних досліджень (рисунок 2.3). Сира шкура після відмочування має консолідовану волокнисту структуру (рисунок 2.3а), окремі фібрили і

елементарні волокна якої об'єднані у пучки, між якими існують порожнини, які заповнюються після відмочування дисперсією лужних реагентів. Під дією цих реагентів при наступному золінні структура дерми стає більш однорідною і гомогенною (рисунк 2.3б), внаслідок подальшого поглинання лужної дисперсії. При цьому колаген дерми тимчасово структурується йонами  $Ca^{2+}$ .

Таблиця 2.3 – Амінокислотний склад гідролізату колагену дерми бичини до і після зоління

Амінокислота	Кількість амінокислот, моль %, дерми		
	до зоління	Температура зоління, °C	
		20	28
Аланін	11,92	11,76	11,88
Аргінін	5,24	5,18	5,13
Аспаргінова кислота	4,77	4,82	4,92
Валін	2,67	2,70	2,59
Гліцин	28,43	28,64	28,81
Глутамінова кислота	9,16	9,12	9,21
Гідроксилізин	0,69	0,72	0,63
Гістидин	0,63	0,61	0,57
Лізин	2,98	2,96	2,93
Гідроксипролін	6,96	7,17	7,29
Пролін	13,79	13,82	13,68
Метіонін	0,51	0,53	0,58
Ізолейцин	1,37	1,34	1,38
Лейцин	2,94	2,97	2,86
Серин	3,92	3,59	3,62
Тирозин	0,54	0,56	0,57
Треонін	1,96	2,03	1,91
Фенілаланін	1,52	1,48	1,44





**Примітка 1.** Напівфабрикат бичини після: *a* – відмочування, *б* – зоління.

**Рисунок 2.3 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу зеленого напівфабрикату**

Проведені дослідження зміни мікроструктури при формуванні зневолошеного напівфабрикату – голини дають можливість виявити особливості звільнення структури колагену дерми від розчинних білків – глобулінів і альбумінів, мукополісахаридів [41], частково ліпідів і заміну їх на кластерні водні розчини хімічних реагентів, завдяки чому формується голина зі збереженням первинної структури дерми сирової шкіри. Це зумовлено наявністю у сформованій волокнистій пористій структурі голини технологічної дисперсії, якою заповнені її міжфібрилярні проміжки, утворені при золінні, що перешкоджає суттєвому зближенню структурних елементів і консолідації всієї структури. Внаслідок такого механізму формування напівфабрикату і готового матеріалу досягається значна швидкість дифузії реагентів у відмочувально-зольних процесах.

В результаті досліджень структурних перетворень шкіряної сировини у колоїдно-хімічних процесах під дією лужних дисперсій

відбувається звільнення колагену дерми від консервованих реагентів і глобулярних білків, що сприяє доступності гідрофільних функціональних груп до взаємодії з хімічними реагентами. Встановлені умови лужного оброблення шкіряної сировини, при яких зберігається амінокислотний склад колагену дерми, оптимальний ступінь обводнення якої після зоління може забезпечити ефективне проведення подальших процесів і операцій формування шкіряного матеріалу. При подальшому лужному обробленні шкіряної сировини гідроксидом кальцію відбувається еволюційний поділ фібрилярної структури колагену дерми за активної його участі з утворенням комплексних сполук з колагеном і збільшенням водопоглинення дермою. Встановлено умови лужного оброблення шкіряної сировини мокросоленого консервування, при яких колоїдно-хімічний її стан за обводненням наближається до первинного парного стану.

Отже, дослідження зміни колоїдно-хімічних властивостей і структури колагену дерми під дією лужних реагентів дають підставу вважати, що підвищення температури процесу до 28 °С і зменшення концентрації карбонату натрію у технологічному розчині у три рази буде сприяти ефективному формуванню шкіряного напівфабрикату на подальших стадіях його оброблення. При цьому рідинний коефіцієнт має знаходитись у межах 1,0–1,5 дм<sup>3</sup>/кг, а витрати гідроксиду кальцію і сульфідну натрію мають становити відповідно 10–15 і 12–18 г/дм<sup>3</sup>.

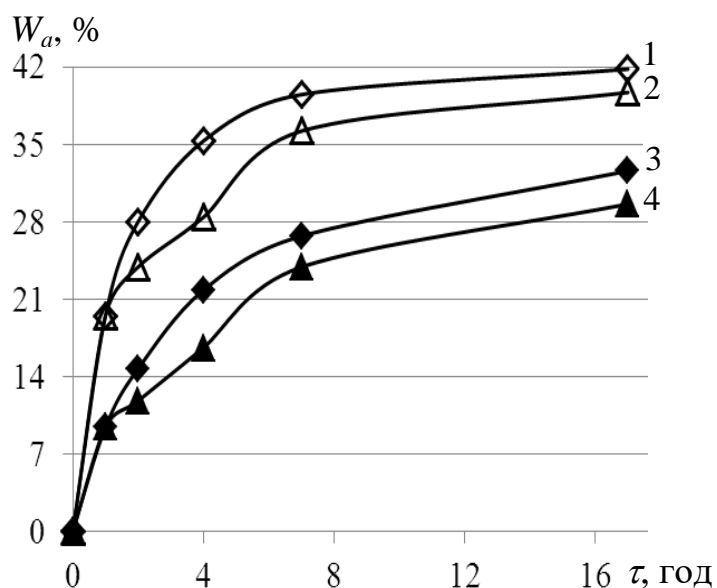
Для розширення асортименту еластичних шкір значний науковий і практичний інтерес має ефективне використання кінської сировини. При цьому, враховуючи особливості її будови, які полягають у суттєвій різниці товщин і структури топографічних ділянок – передини та хазу, що використовувався для виробництва тільки жорстких шкір, за різними технологіями їх оброблення. У зв'язку з цим перспективною можна вважати технологію

виготовлення еластичних шкір з передини і хазу за однією технологією. Водночас актуальним є використання в цій технології електрохімічно активованих водних розчинів хімічних реагентів. Враховуючи бактерицидні властивості [4] декластеризованої води з високим окиснювально-відновним потенціалом (ОВП) і термодинамічною нерівноважністю [44] у цьому випадку запобігається пошкодження мікроорганізмами і бактеріями природної сировини без використання антисептичних реагентів, передбачених існуючою технологією.

В процесі регенерації водного балансу консервованої сировини у електрохімічно активованому розчині аноліту чи католіту відбувається нейтралізація відповідних функціональних груп колагену. Якщо в існуючих технологіях джерелом йонів  $H^+$  і  $OH^-$  є розчини кислоти і луги, то при використанні ЕХА води типу аноліту руйнуються йонні зв'язки між аміногрупами та карбоксильними групами бічних радикалів поліпептидних ланцюгів колагену, внаслідок чого аміногрупи колагену дерми у випадку використання аноліту зберігають свій позитивний заряд, а йонізовані карбоксильні групи переходять у незаряджений стан. Це призводить до підвищення ступеня гідратації колагену дерми за рахунок йон-дипольної взаємодії та електростатистичного відштовхування, що сприяє підвищенню ступеня обводнення сировини. У випадку католіту обводнення сировини на відміну від аноліту полягає у тому, що процес відмочування прискорюється за рахунок нейтралізації йонізованих аміногруп колагену.

При дослідженні відмочування кінської сировини мокросолоного консервування проведено визначення кінетики водопоглинання залежно від складу технологічного розчину (рисунок 2.4, таблиця 2.4). Слід відзначити, що процес відмочування сировини проводиться після промивання зразків. Для виявлення впливу ЕХА

води на її водопоглинання дермою шкір процес відмочування виконується також з використанням дистильованої води.



**Примітка 1.** Криві 1, 2 – суміш католіту і аноліту 5:1; 3, 4 – технологічний розчин за діючою технологією.

**Примітка 2.** Криві 1, 3 стосуються передини; 2, 4 – хазу.

Рисунок 2.4 – Кінетика регенерації водного балансу дермою мокросоленої кінської шкіри

Таблиця 2.4 – Кінетика водопоглинання дермою кінської шкіри, %

Робочий розчин	Зміна маси сировини при її промиванні	Зростання вмісту води в дермі при відмочуванні протягом, год			
		1	3	6	16
Католіт	<u>19.5</u>	<u>27.2</u>	<u>35.6</u>	<u>39.3</u>	<u>41.3</u>
	9.4	13.9	20.1	26.5	31.2
Католіт + Na <sub>2</sub> S	<u>19.5</u>	<u>23.7</u>	<u>32.3</u>	<u>37.9</u>	<u>41.2</u>
	9.4	11.7	17.9	25.3	31.0
Дистильована вода	<u>19.5</u>	<u>24.2</u>	<u>29.1</u>	<u>32.8</u>	<u>36.3</u>
	9.4	11.3	15.3	19.6	25.8

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають значенням показника для передини і хазу.

Отримані результати експериментів свідчать про суттєвий вплив складу робочого розчину на вміст води у дермі шкіряної сировини. При цьому найбільший вплив виявляє робочий розчин отриманий на основі ЕХА води при співвідношенні її фракцій – католіту і аноліту 5 : 1. Це проявляється у більшому водопоглинанні після 17 год контакту сировини з технологічним розчином порівняно з розчином існуючої технології [21] для передини і хазу відповідно на 6 і 8 %. Особливо цей ефект проявляється протягом перших трьох годин відмочування сировини. При цьому після першої години відмочування передина поглинає води у два рази більше ніж хаз. Одночасно відбувається зниження рН робочого розчину в більшій мірі для контрольної технології порівняно з сумішшю католіту з анолітом (таблиця 2.5).

Таблиця 2.5 – Зміна рН технологічного розчину при відмочуванні кінської сировини

Робочий розчин	рН від початку відмочування, год			
	0	0.15	1.0	16
Католіт	10.3	8.0	7.4	7.2
Католіт + аноліт	8.2	7.7	7.3	7.1
Католіт + $Na_2S$	10.7	8.4	7.5	7.2
Дистильована вода	6.6	7.0	7.1	7.1
Існуючої технології	10.7	8.5	7.7	7.3

Це може свідчити про тимчасове бубнявіння зовнішніх шарів шкіри, що особливо характерно для хазу при реалізації відмочування за існуючою технологією завдяки йонізації карбоксильних груп і підвищення мобільності бічних радикалів макромолекул колагену дерми. Про це свідчить також аналогічний ефект водопоглинання сировини при відмочуванні з використанням католіту чи католіту з додаванням сульфід натрію.

Відсутність бубнявіння і більш ефективне водопоглинання дерми сировини при використанні ЕХА води свідчить про більш глибокі зміни структури дерми на мікрофібрилярному рівні. Цей ефект обумовлений декластеризованою структурою води після її активації та наявністю активних вільних радикалів і їх взаємодією з функціональними групами макромолекул колагену.

Про ефективнішу взаємодію активованої води з дермою сировини свідчить вищий вміст органічних речовин екстрагованих з сировини після її відмочування (таблиця 2.6) порівняно з контрольною технологією. Особливо цей ефект спостерігається при відмочуванні зразків з ділянки хазу, який містить суттєво більшу кількість розчинних білків та мукополісахаридів порівняно з перединою. При цьому з дерми хазу після відмочування екстрагується органічних речовин на 6,8 % більше порівняно з контрольною технологією, незважаючи на його підвищену щільність упаковки пучків колагенових волокон порівняно з перединою.

Таблиця 2.6 – Вміст мінеральних і органічних речовин у робочому розчині після відмочування кінської сировини

Ділянка шкіри	Робочий розчин	Масова частка речовин, %		Щільність напівфабрикату, г/см <sup>3</sup>	T <sub>зв</sub> дерми, °C
		мінеральних	органічних		
Передина	Католіт+аноліт	14.41	85.59	1.184	64.0
	Контрольний	15.42	84.58	1.179	63.0
Хаз	Католіт+аноліт	13.41	86.59	1.241	62.0
	Контрольний	18.18	81.11	1.213	63.0

Слід відзначити, що процес відмочування зразків хазу в активованій воді супроводжується значним піноутворенням, що підтверджує наявність у відпрацьованому розчині поряд з розчинними білками й мукополісахаридів. Більші абсолютні

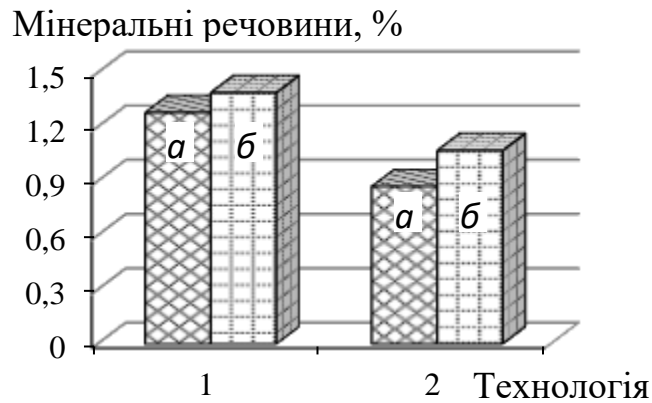
значення водопоглинання ділянками передини і хазу кінської сировини відповідно на 30 % і 38 % і менша різниця між ними на 1,5 % порівняно з контрольною технологією свідчить про можливість одночасного оброблення цілих шкур.

Отже, аналіз процесу відмочування кінської сировини в робочих розчинах активованої води свідчить про вищу ефективність проведення цього процесу при використанні суміші католіту з анолітом при співвідношенні 5 : 1 порівняно з існуючою технологією. При цьому виключається необхідність використання на стадії відмочування екологічно небезпечного сульфідру натрію, що сприяє проведенню процесу при меншому перепаді рН середовища на початковій стадії процесу. Більші абсолютні значення водопоглинання і менша його різниця між ділянками передини і хаза після відмочування при використанні суміші католіта з анолітом порівняно з контрольною технологією може свідчити про можливість одночасного проведення всього технологічного циклу виготовлення шкір з консервованої сировини в цілих шкурах.

Результати дослідження процесу зоління за діючою на підприємстві ПрАТ «Чинбар» технологією після відмочування половинок кінських шкур в суміші католіту з анолітом і за діючою технологією наведені на рисунку 2.5 і в таблиці 2.7. Як видно з наведених даних голина, отримана за дослідною технологією містить більше мінеральних речовин на 8,0 і 12,4 % відповідно в ділянці передини і хазу порівняно з діючою технологією. Це свідчить про глибші структурні зміни у відмоченому напівфабрикаті з використанням електрохімічно активованої води. При чому цей ефект сильніше виражений в більш щільній ділянці.

В процесі зоління в сильно лужному середовищі відбувається подальше руйнування міжмолекулярних, переважно йонних зв'язків бічних радикалів волокнистої структури колагену дерми і утворення слабо дисоційованих сполук гідроксиду кальцію з карбоксильними

групами [45]. Про це свідчить зменшення щільності зеленої голини з відповідним зниженням гідротермічної стійкості, більшим порівняно з діючою технологією, особливо у ділянці хазу.



**Примітка.** Технологія: 1 – дослідна, 2 – діюча; Топографічні ділянки: а – передина, б – хаз.

Рисунок 2.5 – Вміст мінеральних речовин у зеленій голині

Таблиця 2.7 – Властивості голини кінської сировини, зеленої за дослідною технологією

Технологія	Щільність напівфабрикату, г/см <sup>3</sup>		Т <sub>зв</sub> дерми, °С	
	передини	хазу	передини	хазу
Дослідна	1,027	1,117	51,0	57,5
Діюча	1,031	1,123	52,0	59,0

Отже, зелені за діючою технологією напівшкурки після їх відмочування з використанням активованого технологічного розчину структурно більш підготовлені для ефективного проведення дубильно-наповнювальних процесів при виготовленні шкір з кінської сировини. Подальші дубильні та післядубильні процеси і операції отриманого напівфабрикату виконуються за діючою технологією [21].

Результати аналізу хімічного складу і фізико-механічних властивостей отриманих напівшкур після завершення сушильно-



зволожувальних оброблень наведено в таблиці 2.8. Порівняльний аналіз зразків шкір дослідної та діючої технологій свідчить про більший вміст дубильних сполук хрому і органічних речовин у першому випадку. При цьому незв'язаних жиркових речовин порівняно з діючою технологією більше на 6 і 12 % відповідно для ділянок передини і хазу. Отримані дані корелюють з гідротермічною стійкістю зразків шкіри, що виражається в більшій температурі зварювання дослідних шкір на 2–3 °С.

Таблиця 2.8 – Фізико-хімічні характеристики наповненого шкіряного напівфабрикату

Показник	Робочий розчин відмочування сировини за технологією	
	дослідною	діючою
Масова доля, %		
– оксиду хрому (III)	<u>4.1</u>	<u>3.8</u>
	3.6	3.3
– речовин екстрагованих органічними розчинниками	<u>8.7</u>	<u>8.2</u>
	6.6	5.9
– зв'язаних органічних дубильних речовин	<u>12.9</u>	<u>12.2</u>
	8.7	7.9
Температура зварювання, °С	<u>115.0</u>	<u>113.0</u>
	111.0	108.0
Уявна питома маса, г/см <sup>3</sup>	<u>0.628</u>	<u>0.648</u>
	0.658	0.696
Межа міцності при розриві, МПа	<u>19.7</u>	<u>17.7</u>
	22.6	20.8
Подовження при напруженні 9,81 МПа, %	<u>36.0</u>	<u>34.0</u>
	25.0	24.0
Подовження при розриві, %	<u>67.0</u>	<u>62.0</u>
	49.0	45.0
Вихід площі шкіри, м <sup>2</sup> /100 кг сировини	15.10	14.73

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають значенням показника для передини і хазу.

Вищий вміст жирових речовин та їх рівномірний розподіл в структурі напівфабрикату дослідної технології сприятиме мобільності фібрилярної структури при деформаціях. Це підтверджується деяким збільшенням уявної питомої маси і пружно-пластичних властивостей шкіри. Особливо це стосується міцності та деформації дослідних шкір, які зростають відповідно на 8,5–11,0 і 6,5–9,0 %. Дослідна технологія з використанням при відмочуванні електроактивованого технологічного розчину забезпечує ефективне використання кінської сировини. Про це свідчить підвищення виходу шкіри на 37 дм<sup>2</sup> з кожних 100 кг сировини. За комплексом властивостей отримані шкіри можуть бути використані для виготовлення одягово-галантерейних і взуттєвих виробів відповідно з ділянок передини і хазу.

Таким чином встановлено, що процес відмочування кінської шкіряної сировини може ефективно проводитись при використанні фракції електрохімічно активованої води – суміші католіту з анолітом у співвідношенні 5 : 1. При цьому з процесу виключаються екологічно небезпечний реагент сульфід натрію, карбонат натрію і поверхнево активна речовина.

Враховуючи особливості структури кінських шкур, зокрема передини і хазу, при використанні суміші католіту з анолітом практично при стабільному рН середовища відбувається ефективна регенерація водного балансу дерми. Зокрема, більші абсолютні значення водопоглинання ділянок передини і хазу та менша різниця між ними порівняно із зразками діючої технології забезпечує ефективне проведення процесу зоління і дає підстави для проведення ефективного оброблення кінської сировини в цілих шкурах.

Відмочування кінської сировини мокросоленого консервування з використанням суміші католіту з анолітом за комплексом показників забезпечує формування шкір з підвищеними пружно-пластичними властивостями при економії сировини 2,4 % порівняно з діючою технологією, яка передбачає окреме оброблення передини і хазів.

У результаті проведених комплексних досліджень процесів відмочування-зоління шкіряної сировини ВРХ розроблені технології, які в подальшому були використані для створення технологій виробництва еластичних поліфункціональних шкіряних матеріалів. Розроблені технології відмочування-зоління (ВЗ) шкіряної сировини ВРХ суттєво відрізняються від раніше існуючої технології витратами хімічних реагентів і води, тривалістю оброблення сировини, економією електричної енергії та екологічною ефективністю (таблиця 2.9). Усі розроблені технології реалізуються при підвищеній температурі на 8–10 °С. При цьому технологія 1 [40] передбачає оброблення шкіряної сировини у одну стадію і забезпечує зменшення витрат реагентів і води у 2,2–2,3 рази, електричної енергії у 1,7 рази, тривалості у 2,3 рази, вмісту сульфідів і гідроксиду кальцію відповідно у 1,9 і 4,4 рази.

Таблиця 2.9 – Характеристика відмочувально-зольних технологій перероблення мокросоленої сировини

Показник	Технологія ВЗ			
	1	2	3	раніше існуюча
Матеріаловитрати, кг/т, у т.ч.:	58,5	62,5	78,0	129,3
$Na_2S + NaSH$	20,0	20,0	12,0+9,0	29,5
$Ca(OH)_2$	24,0	30,0	33,0	80,8
Витрати води, м <sup>3</sup> /т	5,0	4,2	4,8	11,5
Тривалість загальна, год	19,0	20,0	19,0	44,5
– відмочування	6,0	5,0	5,0	8,5
– зоління	12,0	14,0	13,0	34,0
– промивання	1,0	1,0	1,0	2,0
Вміст у відпрацьованому розчині, г/дм <sup>3</sup> :				
сульфіду натрію	4,3	4,8	4,6	8,0
гідроксиду кальцію	3,6	4,0	4,2	16,0
кератину	19,0	0,8	0,5	19,0
Споживання електричної енергії, кВт/т	22,7	18,6	20,6	38,3

На відміну від технології 1 технології 2 і 3 [46, 47] виконуються у дві стадії і принципово відрізняються тим, що забезпечують утилізацію волосу. Ці технології передбачають зменшення витрат хімічних реагентів у 1,7–2,0 рази. При цьому вміст кератину у відпрацьованих розчинах зменшується у 24–38 рази порівняно з технологіями одностадійного зоління.

Аналіз властивостей зеленої голини (таблиця 2.10) показує, що після завершення зоління сформований напівфабрикат за розробленими технологіями характеризується показниками, величини яких практично не відрізняються від раніше існуючих технологій. Однак, дещо менше витоплення желатину із зеленої голини може свідчити про вищу термостійкість колагену дерми, отриманої за розробленими технологіями.

Таблиця 2.10 – Фізико-хімічні показники зеленої голини

Показник	Технологія ВЗ			
	1	2	3	раніше існуюча
Температура зварювання, °С	55,0	56,0	54,0	54,0
Ферментно-термічна стійкість, хв	58,0	57,0	53,0	51,0
Витоплення желатину при 57 °С, %	9,8	10,3	10,7	12,5
Деформація голини, %, при навантаженні, кПа				
1	11,0	13,0	12,0	6,0
5	33,0	30,0	32,0	25,0
– пружна	32,0	34,0	29,0	41,0
– залишкова	34,0	37,0	39,0	27,0

Поряд з цим за пружно-пластичними властивостями зелений напівфабрикат, одержаний за розробленими технологіями, характеризується підвищеною деформаційністю менш щільних периферійних ділянок шкір і меншими значеннями пружної

деформації. Це сприятиме формування шкіряного матеріалу з підвищеним виходом за площею.

Таким чином, отримані результати дослідження процесів відмочування–зоління шкіряної сировини за аналізом ефективності розроблених технологій вказують на можливість їх раціонального використання залежно від конкретних умов промислового виробництва. Розроблені й впроваджені у промислове виробництво технології відмочування–зоління шкіряної сировини відносяться до матеріалозбережних, енергозбережних та екологічно ефективних. Найбільш перспективною можна вважати технологію двостадійного відмочування–зоління сировини великої рогатої худоби з додаванням при золінні гідросульфід натрію, яка є основою для подальших досліджень формування еластичних поліфункціональних шкіряних матеріалів. Технологія відмочування-зоління кінської сировини з використанням активованих водних розчинів дозволяють при відмочуванні виключити екологічно небезпечний реагент – сульфід натрію, виконувати технологічні процеси у цілих шкурах і досягти суттєвої економії натуральної сировини при отриманні якісного зеленого напівфабрикату, придатного для ефективного проведення наступних технологічних процесів для отримання еластичного шкіряного матеріалу.

## **2.2 М'якшення зеленого напівфабрикату**

Отриманий напівфабрикат після відмочувально-зольних процесів знезолується і піддається м'якшенню для підготовки його фібрилярної структури до ефективного проведення наступних технологічних процесів. При знезолуванні напівфабрикату під дією сульфату амонію утворюється подвійна сіль сульфату аонію кальцію, яка частково з нього видаляється при наступному промиванні за температури 36–38 °С. В процесі м'якшення під дією ферментів

видаляються залишки зруйнованого кератину з волосяних сумок, епідерміс, мукополісахариди з поверхні фібрилярних елементів дерми напівфабрикату.

Детальне дослідження процесу м'якшення зеленого шкіряного напівфабрикату з сировини ВРХ – шкур бичка проводили після знезолювання голини з використанням ферменту панкреатину (ОСТ 49-167-81), який містить низку протеолітичних ферментів [48] – протеїназ і пептидаз, основним з яких є протеїназа трипсин, а також ліпазу, амілазу й еластазу, а також Chemizum ВН з активністю 10 од./мг при рН 7,8–8,5 та температурі 32–37 °С [49].

Як свідчать одержані результати кінетичного дослідження збільшення тривалості зоління з 5 до 12 діб супроводжується зростанням кількості витопленого желатину зі знезоленого напівфабрикату в 2,8 і 3,4 рази відповідно для огузка і пол (таблиця 2.11). Цей ефект підсилюється при підвищенні концентрації панкреатину з 0,6 до 2,2 г/дм<sup>3</sup>. При цьому кількість витопленого желатину збільшується на 18,7 і 27,4 % відповідно для огузка і поли. Це свідчить про руйнування не тільки міжмолекулярних зв'язків у структурі колагену дерми, але й часткову деструкцію його поліпептидних ланцюгів.

При суттєвому зменшенні концентрації ферментного реагенту панкреатину в технологічному розчині за його витрати 0,05 % маси зеленої голини й відповідному зниженні активності та концентрації у робочому розчині (таблиця 2.12) виявляється недостатній ступінь м'якшення при співвідношенні маси напівфабрикату до технологічного розчину як 1:3, а витоплення желатину різко зменшується. Бажаний ступінь м'якшення голини досягається за витрат води 100–200 % зеленої маси та кількості витопленого желатину 8,9–12,1 %. Слід відзначити, що витрати води близько 100 % сприяють підвищенню ступеня витоплення желатину і дають

можливість одержувати структурований напівфабрикат з комплексом підвищених фізико-механічних і гігієнічних властивостей.

Таблиця 2.11 – Кінетика витоПЛення желатину з різних топографічних ділянок м'якшеного напівфабрикату

Ділянка напівфабрикату	Тривалість зоління, діб	ВитоПЛення желатину, % маси сухого залишку напівфабрикату			
		знезоленого	м'якшеного, годин		
			1	2	3
огузок	5	3,0	<u>8,7</u>	<u>7,1</u>	<u>5,7</u>
			14,9	14,5	14,2
	12	8,3	<u>12,4</u>	<u>12,7</u>	<u>12,4</u>
			27,4	28,4	28,8
пола	5	4,0	<u>12,1</u>	<u>11,7</u>	<u>11,4</u>
			23,8	23,1	18,7
	12	13,5	<u>34,0</u>	<u>29,9</u>	<u>29,8</u>
			41,2	37,5	36,7

**Примітка.** Витрата панкреатину при м'якшенні в чисельнику і знаменнику відповідно 0,6 і 2,2 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 2.12 – Ефективність м'якшення знезоленої голини

Витрата води, % маси голини	ВитоПЛення желатину, % сухого залишку м'якшеної голини	Пром'якшеність голини за органолептичною оцінкою
100	12,1	хороша
200	8,9	задовільна
300	7,7	недостатня
400	7,4	незадовільна

Дослідження пошарового витоПЛення желатину з голини після зоління протягом 3 діб за концентрації ферменту 2,2 г/дм<sup>2</sup> і температури 35–37 °С (таблиця 2.13) показує, що витоПЛення

желатину з сосочкового шару знезоленої голини у 3,6 рази перевищує цей показник для сітчастого шару дерми.

Таблиця 2.13 – Пошарове витоплення желатину з м'якшеної голини панкреатином

Напівфабрикат	Витоплення желатину, % сухого напівфабрикату, з шару	
	сосочкового	сітчастого
знезолений	16,9	4,7
м'якшений 1 год	93,6	34,8
м'якшений 3 год	99,5	36,1

Як видно з таблиці 2.13, після м'якшення голини протягом 1 год витоплення желатину суттєво зростає і за три години її оброблення панкреатином цей показник для сосочкового шару дерми наближається до 100 %, тоді як для сітчастого шару досліджуваній ефект виражений у 2,7 рази слабше. Отже, після зоління голини протягом 5 діб майже весь колаген сосочкового шару дерми перетворюється у желатин, за винятком базальних мембран.

В процесі подальших досліджень у промислових умовах приватного акціонерного товариства (ПрАТ) «Чинбар» для м'якшення знезоленої голини був використаний ферментний продукт Chemizum ВН за витрати 0,3 % та води 100 % маси золеного напівфабрикату (таблиця 2.14). Як свідчать одержані результати м'якшена голина порівняно зі знезоленою характеризується підвищеними показниками пористої структури, зокрема питомої поверхні, що досягає 22 %. Це можна пояснити ефективним звільненням структури колагену дерми від мукополісахаридів та інших неколагенових структурних компонентів внаслідок часткового руйнування міжструктурних зв'язків з поліпептидними ланцюгами біополімеру, навіть таких міцних як йонні та ковалентні.



Таблиця 2.14 – Сорбційно-дифузійні властивості м'якшеного напівфабрикату

Показник	Напівфабрикат	
	ззелений	м'якшений
Пористість, %	57,0	66,0
Максимальна сорбція водяної пари, %	48,0	57,0
Гігроскопічність, %	54,0	63,0
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	112,0	137,0
Капілярна волога при обводненні, %	89,0	106,0
Паропроникність, мл/(см <sup>2</sup> ·год), з боку бахтарми	12,0	15,0
лицьового	3,5	6,0
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·год), з боку бахтарми	690,0	910,0
лицьового	570,0	690,0

З наведених даних видно, що процес м'якшення ззеленої голини супроводжується суттєвим підвищенням повітро- і паропроникності напівфабрикату. Слід зауважити, що дифузія парів води відбувається шляхом послідовного проходження процесів сорбції і десорбції молекул води на елементах структурованого біополімеру. Відмінність між процесами дифузії повітря і парів води з бахтарм'яного і лицьового боків пояснюється наявністю відкритих пор значного розміру з бахтарм'яного боку напівфабрикату, які утворюються при двоїнні зеленого напівфабрикату. При цьому підвищення пористості структури напівфабрикату після м'якшення супроводжується збільшенням гігроскопічності й сорбції водяного пару, що важливо для комфортної експлуатації шкіряних виробів.

Ефективність процесу м'якшення голини також виявляється в специфіці кінетики змін комплексу фізико-механічних показників від тривалості м'якшення (таблиця 2.15) після структурування отриманих зразків сполуками хрому і сушильно-зволожувальних

процесів. Зокрема, після одногодинного м'якшення знезоленого напівфабрикату міцність як структурованого напівфабрикату при розриванні, так і його лицьового шару підвищується порівняно зі знезоленим на 21 %. При цьому збільшення тривалості м'якшення голини до трьох годин сприяє наближенню цього показника до значення знезоленого напівфабрикату, що вказує на ослаблення міжволоконних зв'язків дерми внаслідок тривалішої дії ферменту. Одночасно з цим відбувається підвищення деформаційних показників дубленого напівфабрикату. Цим же ефектом зумовлена висока залишкова деформація, що сприяє зменшенню витрат шкіряного матеріалу при формуванні виробів.

Таблиця 2.15 – Фізико-механічні властивості дубленого напівфабрикату

Показник	Напівфабрикат			
	знезолений	м'якшений, год		
		1	2	3
Межа міцності при розриванні, МПа	12,0	14,5	13,7	12,4
Поява тріщини лицьового шару, МПа	10,2	14,5	13,7	12,4
Подовження при напруженні 9,81 МПа, %	23,0	31,0	35,0	42,0
Подовження при розриванні, %	36,0	47,0	52,0	64,0
Залишкове подовження, %	6,0	11,0	14,0	23,0

Таким чином, комплекс проведених фізико-хімічних досліджень дає можливість встановити умови ефективного використання ферментних продуктів протеолітичної дії в процесах м'якшення знезоленого напівфабрикату технологій виготовлення еластичних шкіряних матеріалів.

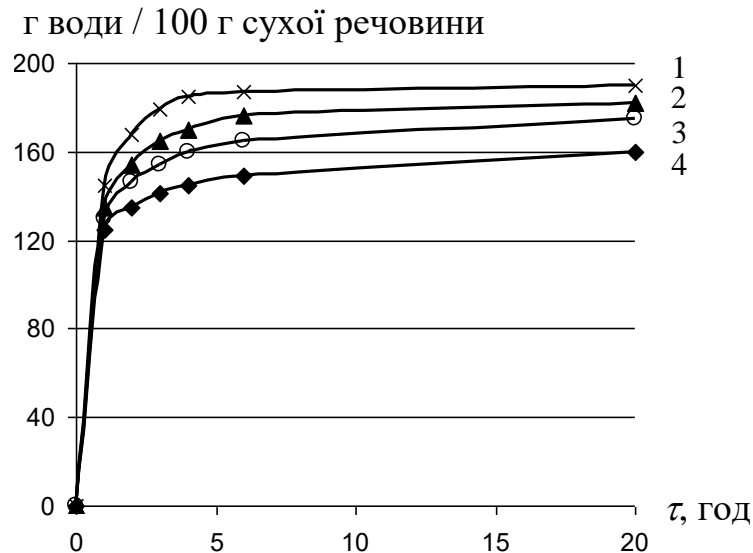
### **2.3 Особливості відмочування-знежирювання хутрової сировини**

При відмочуванні хутрової сировини також відновлюється водний баланс шкірної тканини хутрової сировини у контрольованих умовах з використанням значної кількості води і хімічних реагентів [50]. При цьому враховується стан волосяного покриву за міцністю його зв'язку з шкірною тканиною. Процеси відмочування і знежирювання, в основному, виконуються у лужному середовищі, а за наявності слабкого зв'язку волосяного покриву з шкірною тканиною, процес відмочування виконується у кислому середовищі. Такі технології характеризуються використанням екологічно небезпечних реагентів, зокрема формаліну, та значною тривалістю процесів.

Для ефективного проведення рідинних процесів відмочування-знежирювання хутрових шкур прісно-сухого консервування існуючі технології використовують розчини з додаванням антисептиків і нейногенних ПАР. При використанні електрохімічно активованої води завдяки її бактерицидним властивостям та високої дифузійної здатності для виконання цих процесів застосовуються технологічні розчини на її основі.

Результати дослідження впливу ЕХА водних розчинів католіту, що містять лише 25 % ПАР порівняно з існуючими технологіями оброблення шкур нутрії, свідчать про прискорення обводнення їх шкірної тканини (рисунок 2.6) [51]. У цьому випадку відновлення втраченої води шкірною тканиною при консервуванні сировини відбувається з високою швидкістю. При цьому основна маса водного розчину поглинається протягом перших однієї-двох годин. Потім швидкість цього процесу сповільнюється і протягом наступних 20 год маса шкур підвищується лише на 10 %. Це може свідчити про перерозподіл у волокнистій структурі шкірної тканини

дифундованого водного розчину, при якому технологічний розчин переходить з крупних пор у міжфібрилярний і мікрофібрилярний простір тонкої структури колагену шкірної тканини. Використання католіту, порівняно з дистильованою водою (контрольний варіант), прискорює процес прямої дифузії робочого розчину в структуру шкірної тканини. Найбільш ефективним реагентом є розчин ПАР СПК-50 у католіті, який порівняно з контрольним варіантом оброблення, що передбачає використанні ПАР СН-23 концентрацією  $2 \text{ г/дм}^3$  дистильованої води (крива 4), ефективнішим є на 18 %.



**Примітка.** Криві 1, 2 – католіт; 3, 4 – дистильована вода; ПАР: криві 1, 3 – СПК-50; 2, 4 – СН-23.

**Рисунок 2.6 – Кінетика відмочування шкірної тканини шкур нутрії**

Параметри робочих розчинів, що використані для відмочування та знежирювання наведені у таблиці 2.16, з якої видно, що рН відпрацьованого аноліту підвищується, а католіту знижується відповідно у 1,3 та 1,5 рази, в той час як рН розчину ПАР у дистильованій воді змінюється незначно, що свідчить про підвищену хімічну активність водних розчинів активованої води і глибокі

структурні зміни шкірної тканини та хутрового напівфабрикату. Суттєва відмінність змін електропровідності робочих розчинів ПАР у католіті й аноліті від дистильованої води свідчить про підвищену хімічну активність електроактивованих розчинів, особливо католіту. Це підтверджується також підвищеною електропровідністю вихідних робочих розчинів аноліту і католіту щодо дистильованої води у 3,9 і 1,8 рази. При цьому електропровідність відпрацьованого розчину католіту підвищується у 2,1 рази, і порівняно з дистильованою водою після завершення оброблення є більшою у 2,4 рази.

Таблиця 2.16 – **Фізико-хімічні властивості електроактивованих робочих розчинів до і після знежирювання хутра ПАР СПК-50**

Показник	Активований розчин		
	аноліт	католіт	дистильована вода
Значення рН	2,8 / 3,7	10,7 / 6,9	6,7 / 6,1
Питома електропровідність, $\mu\text{S}/\text{cm}$	2800 / 2640	1270 / 2760	710 / 1160

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають початковому та кінцевому значенню показника водного розчину.

Результати дослідження процесу знежирювання шкірної тканини шкур нутрії розчином ПАР у католіті наведені в таблиці 2.17. В результаті аналізу шкірної тканини шкур нутрії після відповідного їх оброблення встановлено більш високий ефект знежирювання при використанні католіту і ПАР СПК-50 порівняно з використанням дистильованої води. При цьому 60 % жиркових речовин видалається при першому відмочуванні й перевищує контрольний варіант на 13,7 %. Більш ефективному знежирюванню шкірної тканини шкур нутрії сприяє вищий ступінь її обводнення при використанні розчину ПАР у католіті.

Підвищення хімічної активності електроактивованих технологічних розчинів спостерігається і в процесах структурування

Таблиця 2.17 – Вміст жирних речовин у шкірній тканині після її відмочування та знежирювання

Варіант	Вода	ПАР	Вміст жирних речовин, %, після		
			відмочування 1	знежирювання	відмочування 2
1	католіт	СН-23	9,71	3,32	3,07
2	католіт	СПК-50	8,97	3,25	3,12
3	дистильована	СН-23	13,20	4,09	3,71
4	дистильована	СПК-50	10,11	3,66	3,25

колагену шкірної тканини шкур нутрії при їхньому дубленні сполуками хрому [50]. Як свідчать отримані результати (таблиця 2.18) після проведення послідовних процесів оброблення шкур нутрії, їх ефект структурування підвищується при використанні розчину ПАР у католіті. При цьому  $T_{зв}$  шкірної тканини зростає

Таблиця 2.18 – Гідротермічна стійкість, °С, шкірної тканини шкур нутрії після послідовних технологічних оброблень

Варіант оброблення	Фізико-хімічний процес		
	знежирювання, відмочування 2	пікелювання	дублення
1	58	56	76
2	58	56	79
3	57	54	72
4	57	54	73

внаслідок більшого видалення з неї неколагенових утворень, у тому числі й жирних речовин, під дією активних продуктів електрохімічної реакції, присутніх у католіті, що сприяє підвищеній

дифузії дубильних сполук хрому в структуру шкірної тканини і наступної їх ефективнішої взаємодії з йонізованими карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів макромолекул колагену при об'ємному його дубленні. Цей ефект в більшій мірі проявляється у випадку використання у складі знежирювального робочого розчину нейногенного ПАР СПК-50. Необхідно відзначити деяке зниження  $T_{зв}$  після кислотно-сольового оброблення в результаті підсилення електростатичного ефекту відштовхування між аміногрупами макромолекул колагену шкірної тканини.

Таким чином встановлено, що використання технологічних розчинів на основі ЕХА води при суттєвому зменшенні витрат хімічних реагентів порівняно з існуючою технологією оброблення хутрової сировини забезпечує ефективне формування структури шкірної тканини з гідротермічною стійкістю, що відповідає технологічним вимогам. Таке оброблення хутрової сировини, навіть без використання антисептичних реагентів, сприяє збереженню високої міцності зв'язків волосяного покриву з шкірною тканиною після знежирювання.

Результати проведених досліджень впливу ЕХА водних розчинів аноліту і католіту на процеси оброблення шкур нутрії були використані при реалізації технології виготовлення хутрових матеріалів у дослідному цеху промислового підприємства ПрАТ «Чинбар». Враховуючи високу хімічну активність та специфічні фізико-хімічні властивості аноліту і католіту, вони використовуються при обробленні хутрової сировини без ПАР на різних стадіях технологічного циклу. При цьому на стадіях відмочування, пікелювання та дублення-жирування використовуються розчини аноліту з рН в межах 2,8–4, а для знежирювання – католіту рН має значення 9,5–11,5. Після сушильно-зволожувальних процесів проведуться оздоблювальні процеси і операції шкірної тканини хутра.

Фізико-хімічні властивості шкур нутрії (таблиця 2.19) свідчать про те, що їхні зразки, одержані з використанням у дослідженому інтервалі аноліту та католіту з меншим умістом природного жиру після знежирювання порівняно зі зразками діючої технології, формуються з оптимальними фізико-хімічними властивостями шкірна тканина. Підвищення рН аноліту (варіант 2) сприяє зниженню деформаційної здатності зразків, що позитивно впливає на проведення наступних технологічних оброблень – жирування-дублення. Порівняно зі зразками контрольного варіанту, крім варіанту 3, шкури нутрії, оброблені з використанням активованого водного розчину без використання ПАР, характеризуються вищими деформаційними показниками гідротермічної стійкості, міцності шкірної тканини при розриванні та дещо вищими показниками вмісту в них незв'язаних жирових речовин після процесу жирування.

Таблиця 2.19 – Фізико-хімічні характеристики шкур нутрії

Показник	Варіант технології			
	1	2	3	існуючий
рН аноліту	2,9	3,4	3,9	—
рН католіту	9,7	11,2	10,7	—
$T_{зв}$ після дублення, °С	65	69	59	63
Масова доля, %, у шкірній тканині ЕЖР після знежирювання	3,62	3,80	3,30	4,10
– після процесу жирування	17,4	18,3	17,9	16,2
– хромового дубителя в розрахунку на $Cr_2O_3$	0,89	0,83	0,90	0,93
Навантаження при розриві цілої шкури, Н	65	64	58	62
Деформація повна, %	15,0	13,2	10,4	12,7
– залишкова, %	8,3	9,7	6,0	6,2

**Примітка.** Вміст жирових речовин і оксиду хрому в шкірній тканині наведено в розрахунку на абсолютно суху речовину.



Зниження гідротермічної стійкості й міцності при підвищенні рН аноліту понад 3,5 може бути обумовлено нерівномірним розподілом сполук хрому (III) у об'ємі шкірної тканини внаслідок переважної поверхневої їх взаємодії з карбоксильними групами поліпептидних ланцюгів колагену.

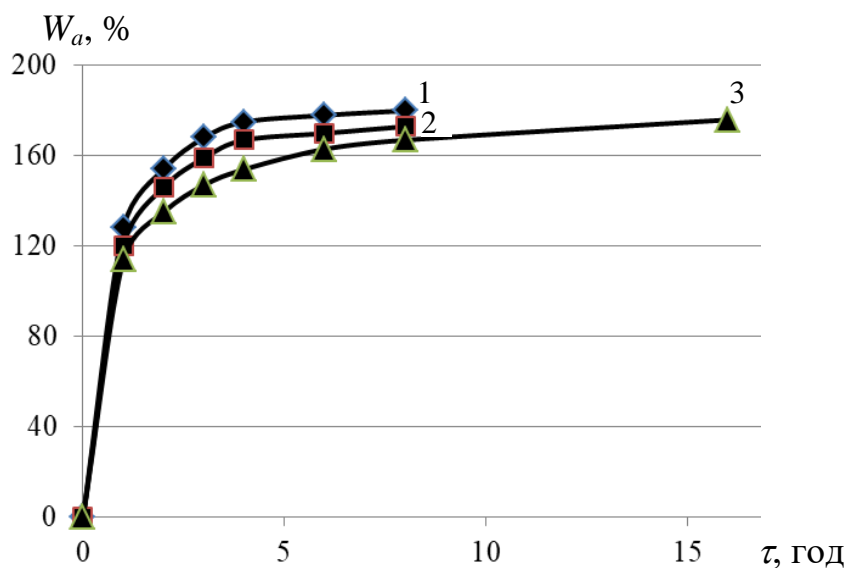
Отже, використання електрохімічного активованої води на стадії відновлення водного балансу шкір нутрії та їх ступеня гідратації при видаленні глобулярних білків, вуглеводів і ліпідів з шкірної тканини досягається інтенсифікація процесу в два рази. При цьому з технологічного процесу виключається стадія тривалого кислотно-сольового оброблення внаслідок використання фракції електроактивованої води з високою окислювальною здатністю.

У процесах відмочування-знежирбвання шкір овчин, як і у випадку шкір коней використовуються фракції ЕХА води при співвідношенні католіт/аноліт 5:1, що забезпечує антимікробні властивості цього процесу, з додаванням ПАР СПК-50. Для активізації цих процесів при обробленні напівгрубої овчини прісно-сухого консервування [52] значення рН середовища встановлено експериментально і відповідає 8,2.

Для визначення тривалості процесу відмочування овчин проведено дослідження кінетики водопоглинання суміші католіт/аноліт шкірною тканиною (рисунок 2.7) після видалення волосяного покриву. Отримані дані свідчать про інтенсивне водопоглинання у всіх варіантах оброблення шкірної тканини овчин, як і у випадку шкір нутрії, у перші дві години. При цьому процес ефективніше проходить при використанні суміші католіт/аноліт і практично досягає рівноважного значення протягом 6 год. Слід відзначити, що використання нейногенного ПАР дещо прискорює процес водопоглинання.

Порівняно з контрольним варіантом при використанні неактивованої води та удвічі вищої концентрації ПАР і температури на 5 °С процес водопоглинання шкірною тканиною овчини

проходить повільніше і триває 16 год. Прискорення процесу водопоглинання у випадку активованого водного розчину ПАР можна пояснити тим, що після 4 год обводнення відбувається подальше проникання молекул декластеризованої води у мікрофібрилярну структуру шкірної тканини на макромолекулярний рівень.



**Примітка 1.** Криві 1, 2 – суміш католіту і аноліту 5:1 за температури 25 °С; 3 – за діючою технологією при 30 °С.

**Примітка 2.** Криві 1, 3 – розчин містить СПК-50 відповідно 0,5 і 1,0 г/дм<sup>3</sup>.

### Рисунок 2.7 – Кінетика відмочування овчини

Для підготовки структури шкірної тканини овчини до процесу знежирювання проводиться друге відмочування. Цьому сприяє наступне віджимання волосяного покриву овчин із видаленням з нього жиропоту та одночасним деформуванням шкірної тканини, що підвищує мобільність елементів її мікрофібрилярної структури. Слід відзначити, що друге відмочування, на відміну від першого, відбувається у присутності ПАР після проміжного віджимання зразків, їх міздріння і промивання за температури 38 °С. При цьому суттєво скорочуються витрати нейногенного ПАР і тривалість відмочування щодо діючої технології у 2,7 рази.

Результати дослідження двоступеневого знежирювання овчин наведені в таблиці 2.20. При цьому використано водні розчини католіту, які відрізняються ступенем лужності технологічного процесу, і додаванням ПАР СПК-50: варіанти 1, 3 – 0,5 г/дм<sup>3</sup>, варіант 2 – 2 г/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 2.20 – Вміст незв'язаних жирових речовин у шкірній тканині овчин після їх знежирювання

Процес: показник	Варіант дослідної технології			За діючою технологією
	1	2	3	
Знежирювання 1:				
рН розчину	9,0	9,7	10,5	9,8
ЕЖР, %	14,1	13,4	13,0	14,3
Знежирювання 2:				
рН розчину	8,0	9,5	10,5	7,8
ЕЖР, %	8,7	7,1	7,9	9,2
Промивання:				
рН розчину	6,7	6,7	6,7	6,7
ЕЖР, %	3,8	2,95	3,3	4,1

**Примітка.** Після відмочування овчини містять 20,8 % ЕЖР.

Отримані дані свідчать про зменшення вмісту ЕЖР у шкірній тканині овчини з підвищенням рН середовища та використанням католіту і менші їх абсолютні значення при зменшенні витрат нейногенного ПАР у три та 12 раз відповідно у варіантах 2 і 1, 3 без використання карбонату натрію і формаліну порівняно з контрольним варіантом оброблення за діючою технологією. Це може свідчити про вищу ефективність проведення процесу знежирювання шкірної тканини овчини в середовищі католіту. При цьому вміст ЕЖР після знежирювання і промивання шкірної тканини овчин зменшується на 28,0 % і 19,5 % відповідно у варіантах 2 і 3 щодо їх знежирювання за діючою технологією.

Отже більш ефективно проведення процесу знежирювання овчин відбувається при використанні другого варіанту технології.

Результати дослідження деформаційних властивостей шкірної тканини овчин після відмочування-знежирювання наведені у таблиці 2.21. Одержані дані свідчать про більшу деформаційну і пластичну здатність зразків овчин, отриманих за дослідною технологією, що вказує на вищу рухливість елементів волокнистої структури колагену шкірної тканини і, відповідно, підготовленість овчин до ефективного проведення наступних технологічних процесів оброблення хутрового напівфабрикату.

Таблиця 2.21 – Деформаційні властивості знежиреної овчини

Показник	Овчина	
	дослідна	контрольна
Деформація, %, повна	15,0	12,9
– пружна	3,1	3,6
– еластична	3,6	3,2
– залишкова	8,3	6,1

Отже, завдяки використанню суміші фракцій електрохімічно активованої води католіт/аноліт з урахуванням їх специфічних фізико-хімічних властивостей при відмочуванні овчин прісно-сухого консервування і католіту, при знежирюванні за зменшеної удвічі витрати неіоногенної поверхнево-активної речовини і відсутності екологічно шкідливого формаліну процес відмочування-знежирювання суттєво скорочується.

Надалі відмочений і знежирений напівфабрикат овчини піддається дубленню. Після знежирювання і промивання замість пікелювання, передбаченого діючою технологією, його обробляють анолітом при рН 3 і РК 7 протягом 5,5–7,0 год (таблиця 2,22). За годину до завершення фізико-хімічного процесу підготовки до дублення у розчин аноліту додається молочна кислота до концентрації 0,9–1,35 г/дм<sup>3</sup>. Завершення процесу контролюється появою «сушинки» на поверхні шкірної тканини. Після цього додається ОСХ у вигляді порошку з витратою 0,7 г/дм<sup>3</sup> у перерахунку на Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за рН 3,5–3,6.

Контрольний варіант технології передбачає виконання дублення напівфабрикату на новому розчині. Після забарвлення всієї товщини зрізу шкірної тканини розчином дубителя, його основність доводиться розчином карбонату натрію до рН 3,5–3,6. Процес дублення овчини контролюють за температурою зварювання, яка має бути не нижчою, ніж 73 °С. Для повнішого зв'язування хромового дубителя з колагеном шкірної тканини овчини залишають під поліетиленовою плівкою на 12 год.

Таблиця 2.22 – Фізико-хімічні властивості дубленого напівфабрикату

Процес: показник	Варіант дослідної технології			За діючою технологією
	1	2	3	
<i>Пікелювання:</i>				
хлорид натрію	–	–	–	40
молочна кислота, г/дм <sup>3</sup>	0,9	1,2	1,35	–
мурашина кислота	–	–	–	5
Тривалість, год	7	5,5	6	11
<i>Дублення:</i>				
ОСХ, г/дм <sup>3</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,6	0,7	0,9	1,5
Тривалість, год	3	2,5	2,5	6–8
Масова доля Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
– у шкірній тканині, %	0,84	0,93	0,91	0,87
– у розчині, мг/дм <sup>3</sup>	47	51	65	134
T <sub>зв</sub> , °С	71	75	77	74
<i>Додублювання:</i>				
ОСХ, г/дм <sup>3</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2	2	4
алюмокалієвий галун, г/дм <sup>3</sup>	4	3	3	7
Тривалість, год	3	2,5	2,5	6
Масова доля Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
– у шкірній тканині, %	1,93	2,28	2,16	3,25
– у розчині, г/дм <sup>3</sup>	1,54	0,93	1,06	2,37
рН шкірної тканини	5,4	5,6	5,3	5,2
T <sub>зв</sub> , °С	89	93	90	91

**Примітка.** T<sub>зв</sub> визначається після 12 год пролежування.

Наступний процес хромалюмінієвого додублювання напівфабрикату за дослідною технологією виконується із зменшенням витрат хромового дубителя і алюмокалієвого галуну порівняно з діючою технологією відповідно у 1,6–2,0 і 1,75–2,3 рази. При цьому шкірна тканина овчини повинна мати  $T_{зв}$  не менше 90 °С.

Як показали дослідження впливу концентрації молочної кислоти і витрат хромового дубителя на гідротермічну стійкість шкірної тканини овчин, її  $T_{зв}$  після дублення підвищується зі збільшенням концентрації реагентів до 77 °С. При цьому зразки овчини, отримані за другим і третім варіантами оброблення, відповідають вимогам діючої технології. Дубильний ефект у цьому разі досягається завдяки наявності у шкірній тканині овчини декластеризованого аноліту і маскувальної дії молочної кислоти при меншій витраті хромового дубителя у 2,1 рази у 2,4–3,2 рази швидше. В процесі подальшого додублювання напівфабрикату овчин процес хімічного структурування шкірної тканини завершується при досягненні  $T_{зв}$  у другому варіанті технології 93 °С. Водночас за діючою технологією навіть при збільшеній витраті хромового дубителя і алюмокалієвого галуну температура зварювання є нижчою на 2 °С.

Отже, проведені дослідження свідчать про більшу ефективність взаємодії хімічних реагентів з колагеном шкірної тканини овчин при використанні їх електрохімічно активованих водних розчинів.

Таким чином, досліджено вплив фізико-хімічних властивостей одержаних електроактивованих технологічних розчинів на процеси відмочування, знежирювання, пікелювання, дублення, пластифікацію при формуванні структури шкірної тканини хутрової сировини. Показано, що активуючий вплив електрохімічно активованої води на процеси оброблення сировини обумовлений її фізико-хімічними властивостями і руйнуванням кластерної структури, з відповідним підсиленням впливом як на хімічну структуру колагену, так і на активність технологічних реагентів.

Розроблена маловитратна технологія з використанням розчинів на основі електрохімічно активованої води для оброблення шкур нутрії передбачає суттєве скорочення води і хімічних реагентів, інтенсифікацію відмочувально-дубильних процесів у 2–3 рази та формування хутрового матеріалу з необхідним комплексом фізико-хімічних властивостей.

Застосування аноліту на стадії пікелювання-дублення та додублювання сприяє ефективному зв'язуванню хромового дубителя з колагеном шкірної тканини, масова частка оксиду хрому (III) в якій майже рівна значенню, одержаному для шкірної тканини овчин, вироблених за діючою технологією. При цьому спостерігається скорочення тривалості процесу при зменшенні концентрації оксиду хрому (III) у 2 рази у вихідному розчині та у 3 рази у відпрацьованому розчині, що підвищує екологічність технологічного процесу. Виключення з оброблення хутрової сировини таких токсичних реагентів як формалін і кремнефтористий натрій дає підставу розглядати розроблені технології як екологічно безпечні порівняно з існуючими технологіями виготовлення хутрових матеріалів.

## **2.4 Дублення напівфабрикату**

Після знезолування, м'якшення і пікелювання, отриманий напівфабрикат на стадії дублення в результаті взаємодії колагену дерми з основним сульфатом хрому чи іншим дубителем, відбувається його хімічне структурування з незворотними змінами фізико-хімічних властивостей. При цьому утворюються зв'язки різної довжини між групами бічних радикалів поліпептидних ланцюгів макромолекул залежно від їх доступності й хімічної активності певних функціональних груп колагену дерми і основного сульфату хрому (таблиця 2.23). Залежно від хімічного складу

структуруючого агенту активуються групи кислотного чи основного характеру при використанні сполук хрому чи рослинних дубителів. Про особливості хімічного складу колагену дерми може свідчити фрагмент ділянки його мікрофібрили [1, 53].

Таблиця 2.23– Ділянка мікрофібрили

Номер тріади	Номер фрагменту макромолекули, що містить мікрофібрила					Заряд
	1	2	3	4	5	
8	G G G F F F Q Q Q	G G G E E E P'P'P'	G G G A A L P'P'P'	G G G K K K E E E	G G G P P P A A A	- 3, + 3 - 3
9	G G G P P P P'P'P'	G G G A A P P'P'A	G G G P P P S S A	G G G S S T K K K	G G G P P P R R R	+ 6
10	G G G E E E P'P'P'	G G G N N S K K K'	G G G A A A R R R	G G G P P P R R R	G G G P P P P'P'A	+ 9
11	G G G E E E P'P'P'	G G G D D E T T S	G G G E E E R R R	G G G E E D T T Q	G G G S S P A A S	- 12 + 3

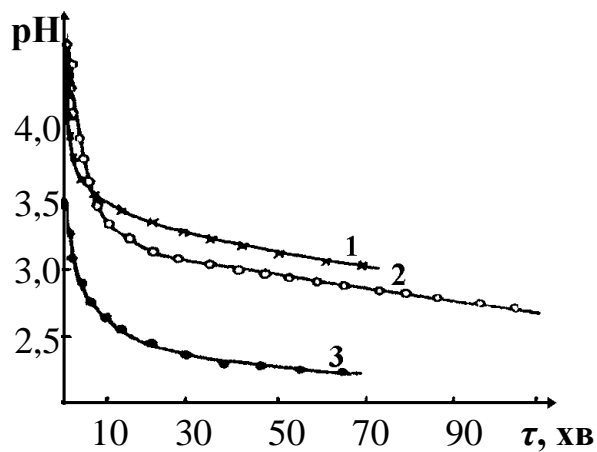
**Примітка.** Позначення амінокислот за ІЮПАК: гліцин – G, фенілаланін – F, глутамінова кислота – E, аланін – A, лейцин – L, лізин – K, пролін – P, глутамін – Q, гідроксипролін – P', серин – S, аргінін – R, аспарагін – N, гідроксилізин – K', аспарагінова кислота – D, треонін – T; лініями ліворуч позначені стабільні ділянки тріад.

Як видно з таблиці 2.23, колаген дерми на наноструктурному рівні характеризується наявністю амінокислот різної хімічної активності у поліпептидних ланцюгах макромолекули, яка змінюється залежно від рН середовища. Заряди тріад мікрофібрили розташовані у її структурно слабких місцях нерівномірно, по яких



утворюються зв'язки з структуруючим агентом. Центри взаємодії знаходяться у бічних радикалах поліпептидних ланцюгів на різних відстанях від нього, що обумовлено їх довжиною, і утворюють аморфні більш доступні ділянки мікрофібрили.

У обводненому стані міжмолекулярні відстані збільшуються до 0,6–0,8 нм [54], а між мікрофібрилами – до 2,7 нм [43]. Враховуючи розміри гідрокосульфатнохромових (ГСХ) комплексів після переходу у катіонну форму – 0,7 нм, можна вважати, що структура колагену дерми після відповідної підготовки буде доступною для взаємодії з ОСХ. За більших розмірів частинок структуруючих агентів, їх взаємодія з колагеном дерми відбувається на мікрофібрилярному і фібрилярному рівнях.



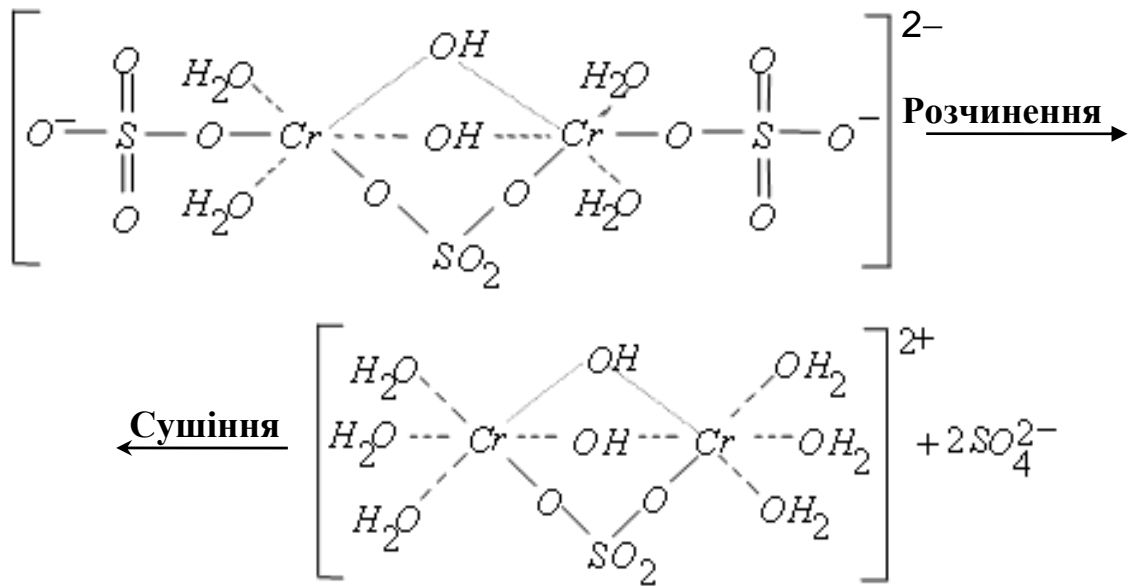
**Примітка 1.** Концентрація ОСХ, г/дм<sup>3</sup>: крива 1 – 40, криві 2, 3 – 10.

**Примітка 2.** Температура, °С: криві 1, 2 – 20, крива 3 – 37.

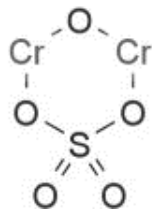
Рисунок 2.8 – Кінетика зміни рН при розчиненні ОСХ

Враховуючи особливості комплексної структури ОСХ можна регулювати його активність при взаємодії з колагеном дерми. Як показали результати дослідження процесу розчинення ОСХ у воді, спостерігається суттєве зниження рН розчину, особливо інтенсивно протягом перших 10 хв (рисунок 2.8). Причому цей ефект більш чітко проявляється за вищої температури експерименту.

Процес розчинення ОСХ може відбуватись за реакцією:



При цьому відбувається перехід сульфатогруп із внутрішньої сфери комплексів аніонної форми у зовнішню, в результаті витіснення їх молекулами води. Внаслідок цього утворюється катіонна форма комплексів ОСХ з пониженням їх активності при зниженні рН. При підвищених рН ядерність ОСХ комплексів підвищується, в результаті перебігу процесів об'єднання хромових комплексів при взаємодії гідроксильних груп з наступною їх конденсацією [41] і утворенням зв'язків за участю сульфогруп



Враховуючи розташування карбоксильних груп та відстані між ними у мікрофібрилі колагену об'ємом 1D, що відповідає зміщенню однієї макромолекули відносно іншої на 67 нм [55], були розглянуті можливі типи зв'язків, які утворюють ГСХ комплекси з сусідніми макромолекулами однорівневих чи суміжних тріад макромолекул колагену дерми – тип 1 і через одну-дві тріади – тип 2 та через макромолекулу і одну-дві тріади – тип 3 (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – **Можливі взаємодії ГСХ комплексів у мікрофібрилі колагену**

При взаємодії двох карбоксильних групи колагену з однією молекулою діядерного ГСХ комплексу чи більшої його ядерності в колагені дерми можуть утворюватись зв'язки типів 1–3 залежно від відстані між йонізованими карбоксильними групами. На початку взаємодії колагену з діядерними ГСХ комплексами утворюються зв'язки типу 1. При підвищенні рН середовища розмір хромових комплексів збільшується внаслідок гідролізу ОСХ, що сприяє утворенню зв'язків типів 2 і 3. Можливу кількість розрахованих зовнішньо- і внутрішньомікрофібрилярних зв'язків, які утворюються при цьому, наведено в таблиці 2.24).

При розрахунку кількості можливих зв'язків ГСХ комплексів з колагеном бралось до уваги, що число карбоксильних груп у об'ємі 1D мікрофібрили, які можуть приймати участь при взаємодії, відповідає 226. Кількість можливих зв'язків типу 1 складає 61 %, а у випадку зв'язків типу 2 – 73 %, що обумовлено більш вигідним

Таблиця 2.24 – Кількість можливих зв'язків ГСХ комплексів в 1D об'ємі мікрофібрили колагену

Тип зв'язку	Відстань, нм	Кількість зв'язків	
		внутрішніх	зовнішніх
1	0,6–0,8	27	42
2	понад 0,8 до 1,4 вкл.	29	54
3	понад 1,4	27	45

геометричним положенням карбоксильних груп для участі в утворенні зв'язків цього типу. Фактично останніх буде менше порівняно з кількістю зв'язків типу 1, оскільки зв'язки типів 2 і 3 утворюються після поступового підвищення рН технологічного розчину до 4,2–4,4 при зростанні основності ГСХ комплексів і прискореному структуруванні колагену дерми. За 100 % участі у взаємодії карбоксильних груп колагену з ГСХ комплексами і умови зв'язування однією карбоксильною групою одного атома хрому на 100 г колагену потрібно 5,5 г діядерних комплексів. На практиці кількість хромових комплексів, що ефективно приймають участь у хімічному структуруванні колагену дерми відповідає 60–65 % загальної кількості карбоксильних груп у колагені.

Дійсно підвищення основності й кількості комплексів ОСХ, що приймають участь у взаємодії з колагеном дерми, сприяє збільшенню його гідротермічної стійкості, яка симбатно змінюється з ефективністю взаємодії та ступенем структурування (таблиця 2.25). При цьому вплив основності на гідротермічну стійкість виявляється при участі у взаємодії на першій стадії структурування діядерних комплексів ОСХ. Слід відзначити, що гідротермічна стійкість напівфабрикату досягає максимального значення при підвищенні ядерності ОСХ комплексів через 12 год, що суттєво залежить від кінетики їх взаємодії з колагеном дерми.

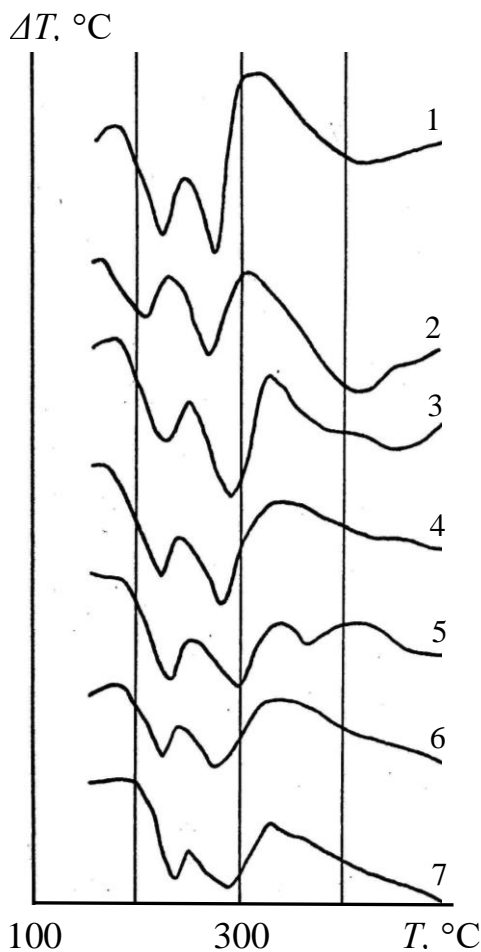
Таблиця 2.25 – Гідротермічна стійкість колагену дерми під впливом комплексів ОСХ

Комплекси ОСХ		$Cr_2O_3$ , % у напівфабрикаті	$T_{зв}$ колагену, °С	
$Cr_2O_3$ , % маси голини	основ- ності, %		після стабілізації	через 12 год
1,1	34,0	3,47	101,0	105,0
1,2	42,0	3,78	104,0	107,0
1,3	34,0	4,12	107,0	111,0
1,3	26,0	4,89	106,0	113,0

Отже, для дублення пікельованого шкіряного напівфабрикату використовуються комплекси ОСХ середньої основності. У випадку застосування емульсійної підготовки напівфабрикату до дублення доцільно використовувати ОСХ більш низької основності.

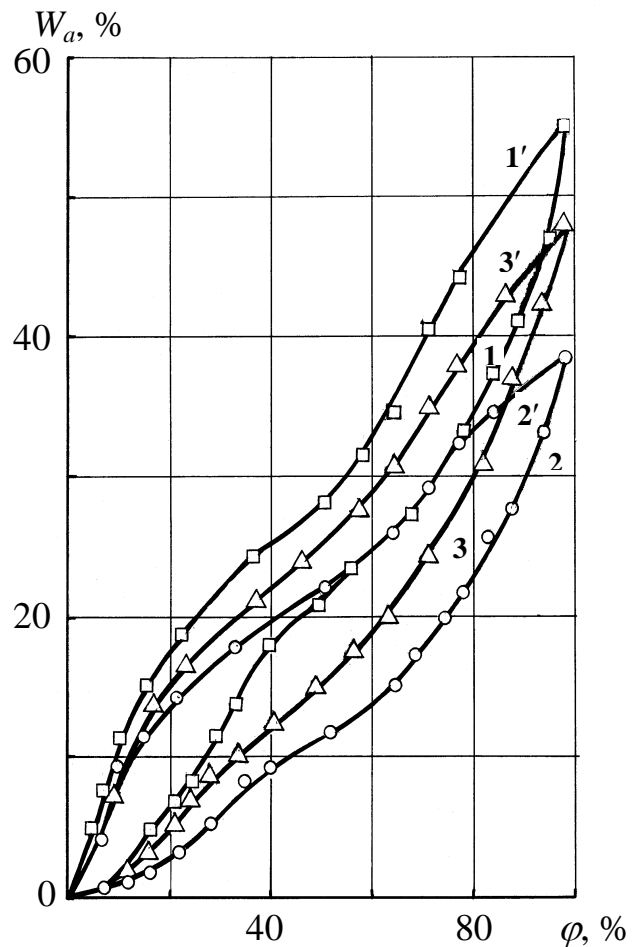
Дослідження впливу підготовки структури колагену дерми до дублення проводиться на модельних системах з використанням голинного порошку (ГП).

Про ефективність процесів структурування ГП комплексами ОСХ свідчать результати дослідження фізико-хімічних властивостей отриманих зразків. Термогравіметричні дані (рисунок 2.10, таблиця 2.26) показують, що отримані дериваторами характеризуються наявністю двох ендотермічних ефектів, які в значному температурному інтервалі суміщені. Перший ендотермічний ефект відноситься до процесу плавлення кристалічних ділянок колагену, а другий – його термічної деструкції. Визначені з кривих термодинамічні та термічні характеристики указують на те, що після кислотно-сольового оброблення знижується стійкість зразків до деструкції. Після кислотно-сольового оброблення спостерігається зниження термічних і термодинамічних характеристик –  $T_{n,n}$ ,  $T_{m,n}$ ,  $T_{nd}$ ,  $T_{md}$ ,  $\Delta H$  і  $E_a$ , а також суттєве збільшення втрати маси і швидкості деструкції досліджуваних зразків порівняно з вихідним ГП.



**Примітка.** Оброблення ГП: 1 – не оброблений, 2 – кислотно-сольове, 3 – як 2 + ОСХ, 4 – АКЕА НК, 5 – як 4 + ОСХ, 6 – АКЕА АК, 7 – як 6 + ОСХ.

Рисунок 2.10 – Термограми голиного порошку



**Примітка 1.** Криві ізотерм сорбції 1–3, десорбції 1'–3'.

**Примітка 2.** Оброблення напівфабрикату: лежне – 3, 3'; ферментне – 1, 1'; комплексами ОСХ – 2, 2'.

Рисунок 2.11 – Ізотерми сорбції та десорбції водяної пари зразками напівфабрикату

Це свідчить про меншу термічну стійкість колагену до деструкції. Цей ефект може бути обумовлений частковим зневоднюванням структурних елементів колагену дерми внаслідок осмотичного ефекту переходу вільної води макромолекул колагену в сольовий розчин, що заповнює міжструктурні проміжки, починаючи з

міжмакромолекулярних. При цьому у колагені збільшуються міжструктурні відстаней.

Таблиця 2.26 – Термодинамічні й термічні показники ГП модифікованого АКЕА

Оброблення ГП	Температура плавлення, °С		$\Delta H$ , кДж/кг	Температура деструкції, °С		$\Delta m_{300}$ , %	$E_a$ , кДж/моль
	$T_{п.п.}$	$T_{м.п}$		$T_{пд}$	$T_{мд}$		
відсутня	181	224	25,8	241	278	20,8	109
кислотно-сольове	175	212	46,6	229	273	22,1	85
теж + ОСХ	185	230	46,5	249	284	19,2	118
АКЕА НК	179	219	50,7	239	280	21,1	107
АКЕА НК + ОСХ	190	233	43,2	252	292	14,8	127
АКЕА АК	180	221	51,5	240	278	21,4	104
АКЕА АК + ОСХ	203	235	44,8	250	288	16,7	122

На відміну від кислотно-сольового оброблення після модифікації ГП АКЕА відбувається тимчасове блокування карбоксильних груп колагену дерми за участю основних груп АКЕА і його структурний пластифікаційний вплив на міжмакромолекулярні взаємодії з колагеном. Це проявляється у підвищенні, в першу чергу,  $\Delta H$  модифікованого ГП. Наступне оброблення порошку ГП ОСХ як після кислотно-сольової модифікації, так і АКЕА супроводжується зростанням термічних і термодинамічних показників структурованих зразків внаслідок взаємодії комплексів ОСХ з АКЕА і колагеном з утворенням хімічних просторових зв'язків між карбоксильними групами сусідніх поліпептидних ланцюгів біополімеру.

Про ефективну взаємодію комплексів ОСХ з колагеном дерми свідчать також результати сорбційних досліджень зміни структури напівфабрикату (рисунк 2.11). Характер зміни форми ізотерми сорбції водяного пару може указувати на широкий розподіл розмірів пор у досліджуваних зразках, причому величина його сорбції

інтенсивно зростає в ділянці капілярної конденсації. На початку сорбції ізотерми характеризуються лінійною залежністю вмісту вологи  $W_a$  у зразках від відносного тиску до 0,1–0,2. Гістерезис на кривих сорбції-десорбції свідчить про більші значення залишкової вологи при десорбції, що указує на високу гігроскопічність колагену дерми на різних стадіях оброблення. Максимальне значення величини сорбції водяної пари колагеном дерми структурованим комплексами ОСХ досягає 17 % порівняно зі зразками ферментного оброблення при м'якшенні. Це свідчить про зменшення концентрації гідрофільних груп колагену внаслідок їх активної взаємодії з комплексами ОСХ і утворення міжмолекулярних зв'язків. Слід відзначити ще дуже високу гідрофільність структурованого колагену дерми, вміст вологи в якому буде зменшуватись при подальших технологічних обробленнях.

Отже, структурні дослідження свідчать, що попереднє оброблення голиного порошку з використанням активуючо-пластифікуючого впливу алкілкарбоксиетаноламінів сприяють ефективному проведенню процесу дублення основним сульфатом хрому.

Оброблення ОСХ комплексами ГП попередньо модифікованого АКЕА супроводжується підвищенням значень термодинамічних характеристик порівняно з ГП попереднього оброблення. Це може свідчити про ефективний вплив АКЕА на підвищення структуруючої активності комплексів ОСХ. При цьому можлива рівномірніша дифузія ОСХ комплексів у мікрофібрилярний простір колагену дерми внаслідок додаткової взаємодії асоціатів молекул АКЕА з колагеном дерми.

Аналогічним чином цей ефект був показаний при дослідженнях впливу АКЕА на процес дублення колагену дерми шкіряного напівфабрикату залежно від концентрації АКЕА у робочому розчині (таблиця 2.27). Як свідчать отримані результати  $T_{зв}$



і сорбції ОСХ напівфабрикатом після його оброблення АКЕА з комплексами ОСХ їх екстремальні значення досягаються залежно від вмісту виду АКЕА у технологічному розчині при суттєво нижчих значеннях цих показників у випадку кислотного-сольового оброблення.

Таблиця 2.27 – Властивості шкіряного напівфабрикату структурованого ОСХ за наявності АКЕА

Оброблення голини	Концентрація АКЕА, г/дм <sup>3</sup>	Сорбція ОСХ, %	Масова частка Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	α	T <sub>зв</sub> колагену, °С, після оброблення	
					АКЕА	ОСХ
АКЕА АК	13,0	82,0	4,5	0,68	63,0	98,0
	24,0	88,0	4,8	0,85	62,0	112,0
	35,0	94,0	5,1	0,89	61,0	117,0
	46,0	87,0	4,6	0,83	60,0	109,0
АКЕА НК	13,0	86,0	4,7	0,71	63,0	102,0
	24,0	92,0	5,0	0,92	62,0	118,0
	35,0	89,0	4,8	0,87	61,0	109,0
	46,0	83,0	4,4	0,81	59,0	106,0
кислотного-сольового не оброблена	—	43,0	2,4	0,59	48,0 <sup>1</sup>	77,0
	—	74,0	4,0	0,43	64,0	87,0

**Примітка.** <sup>1</sup> T<sub>зв</sub> напівфабрикату після кислотного-сольового оброблення.

Разом з тим коефіцієнт рівномірності розподілу α сполук хрому в шарах дерми є суттєво вищим ніж у напівфабрикаті при використанні АКЕА порівняно з кислотного-сольовим обробленням. Це може свідчити, що попереднє оброблення АКЕА напівфабрикату перед його структуруванням забезпечує достатньо високу рівномірність перебігу процесу взаємодії колагену з комплексами ОСХ за участю АКЕА.

При невеликій кількості АКЕА спостерігається деяке зниження T<sub>зв</sub> дерми зумовлене частковим руйнуванням і відповідним

послабленням міжланцюгових водневих зв'язків при незначній дестабілізації структури колагену, що сприяє легшій дифузії комплексів ОСХ у об'єм дерми і утворенню більшої кількості хімічних зв'язків типу 1–3. При збільшенні концентрації АКЕА після досягнення екстремального значення пластифікаційний ефект підсилюється, що виражається у сильнішій дестабілізації структури колагену, яка проявляється у подальшому зниженні його  $T_{зв}$  і величини сорбції комплексів ОСХ.

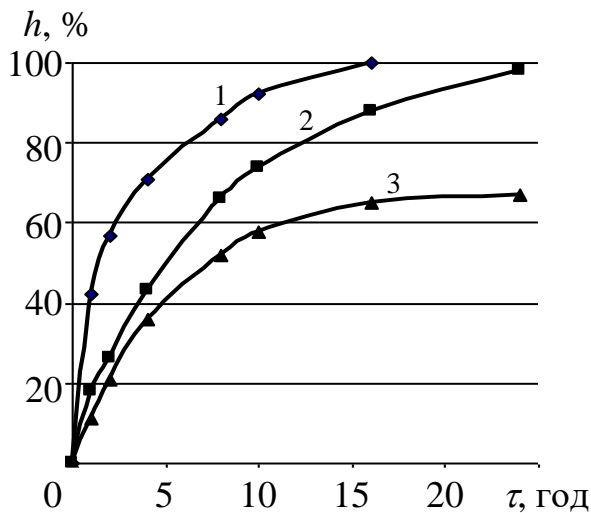
Суттєве підвищення  $T_{зв}$  колагену, що спостерігається в потрійній системі, зумовлено взаємодією карбоксильних груп колагену з АКЕА на початку його оброблення розчином і ОСХ стабілізованим АКЕА, що сприяє зниженню активності комплексів ОСХ на першій стадії стабілізації структури колагену й полегшенню дифузії в його мікрофібрилярну структуру комплексів АКЕА–ОСХ з подальшим проявленням на другій стадії трансвпливу моноетаноламіну АКЕА, що взаємодіє з катіоном хрому в першій його сфері. При цьому переважають сили взаємодії між катіонами хрому, що розташовані поряд, та йонізованими карбоксильними групами колагену над силами взаємодії між цими ж групами і вільним АКЕА. Внаслідок такої конкурентної взаємодії карбоксильні групи колагену входять у ближню сферу комплексу хрому (III), відтісняючи при цьому аденду, що розміщується в трансположенні по відношенню до циклу, утвореного катіоном моноетаноламіну АКЕА.

Входженню йонізованих карбоксильних груп колагену в ближню сферу комплексів хрому і утворення координаційних зв'язків між ними сприяє трансвплив моноетаноламіну АКЕА. При надлишку АКЕА порівняно з оптимальною кількістю проявляється значне зниження активності ОСХ внаслідок підсиленого комплексоутворювання його частинок з цим реагентом і переходу стабілізованих комплексів хрому в нейтральні зі зниженням їх хімічної активності, що супроводжується зниженням  $T_{зв}$  напівфабрикату.

Отже, застосування АКЕА в переддубильному обробленні напівфабрикату, дає можливість проводити процес стабілізації структури колагену дерми та її формування з використанням комплексів ОСХ зниженої основності. Використання комплексів низької основності забезпечує необхідне значення рН середовища для ефективного структурування і стабілізації напівфабрикату.

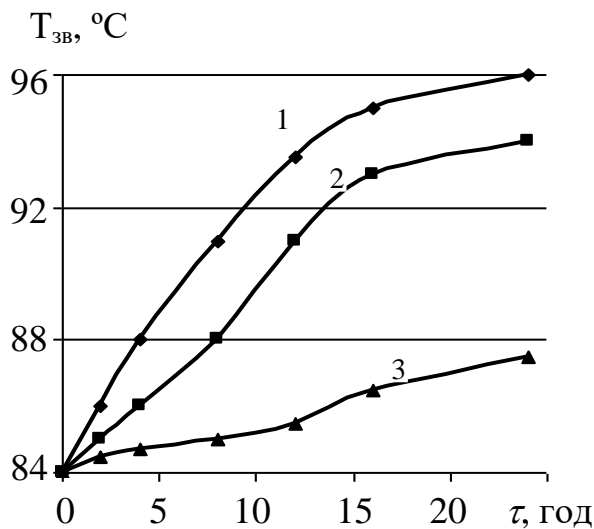
Екологічні вимоги до сучасних технологій виробництва обумовлюють суттєве зменшення витрат в технологічних процесах небезпечних для довкілля хімічних реагентів і матеріалів. У зв'язку з цим перспективними обробленнями шкіряного напівфабрикату є комплексне використання структуруючих агентів рослинного походження – танідів, які здатні утворювати значну кількість водневих зв'язків з аміногрупами макромолекул колагену і ефективно заповнювати макроскопічні пори у структурі дерми та виконувати функцію активного наповнювача. Оскільки розміри частинок танідів значно більші порівняно з комплексами ОСХ [56], то можна очікувати невисокої швидкості їх дифузії у структуру напівфабрикату. В значній мірі це пояснює необхідність фіксації макромолекул колагену дерми низькомолекулярними реагентами, зокрема ОСХ, формальдегідом, поліфосфатом натрію та ін. [57].

Як свідчать результати дослідження дифузії рослинних дубителів у напівфабрикат товщиною 3,0 мм, попередньо структурований ОСХ комплексами з витратою 1,0 %  $Cr_2O_3$  маси напівфабрикату (рисунк 2.12), мінімальна швидкість дифузії частинок спостерігається у випадку танідів верби, а максимальна для суміші танідів мімози з синтанним дубителем БНС. При цьому у першому випадку таніди проникають тільки на глибину 66 % товщини напівфабрикату за 24 год, тоді як таніди у суміші з синтанним дубителем дифундують на всю товщину напівфабрикату за 16 год. Проміжне значення займають таніди мімози, які проникають на практично всю товщину напівфабрикату за 24 год.



**Примітка.** Таніди: 1 – мімози : БНС = 4 : 1, 2 – мімози, 3 – верби.

**Рисунок 2.12 – Кінетика дифузії танідів у структурований напівфабрикат ОСХ**



**Примітка.** Таніди: 1 – мімози : БНС = 4 : 1, 2 – мімози, 3 – верби.

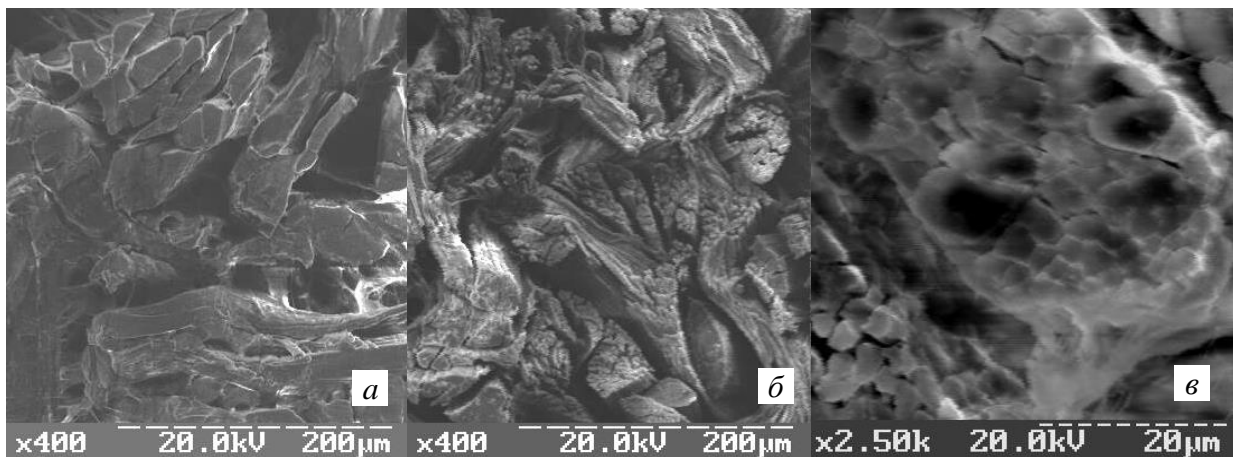
**Рисунок 2.13 – Залежність ГТС напівфабрикату структурованого ОСХ від тривалості його взаємодії з танідами**

Одержані дані свідчать про менший розмір частинок танідів мімози порівняно з танідами верби. Суттєве збільшення швидкості дифузії танідів у попередньо хромований напівфабрикат ОСХ комплексами і можливе подальше його додублювання при використанні синтанного дубителя БНС обумовлено дезагрегуючим його впливом на частинки танідів рослинного дубителя і, відповідно, зменшенням їх розмірів.

Дослідження впливу типу рослинних дубителів на структурування напівфабрикату (рисунок 2.13) показують, що попередньо стабілізована структура напівфабрикату ОСХ комплексами до  $T_{зв}$  84 °C при подальшій взаємодії з танідами рослинного дубителя поліфенольного типу сприяє її підвищенню. При цьому характер залежності  $T_{зв}$  від тривалості процесу структурування адекватний кінетиці дифузії танідів

рослинних дубителів у структуру напівфабрикату. Максимальний ефект структуривання спостерігається при використанні суміші танідів мімози і синтану БНС. Слід відзначити, що менша глибина дифузії танідів верби і менший ефект їх взаємодії з колагеном дерми супроводжується незначним підвищенням ГТС за рахунок зв'язування танідів з мікрофібрилами у поверхневих шарах напівфабрикату.

Еволюція структурних перетворень колагену дерми за участю ОСХ комплексів і танідів рослинних дубителів добре відображається на мікроскопічних зображеннях поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату на різних стадіях його оброблення (рисунок 2.14). Як видно з рисунок 2.14а, пучки волокон колагену дерми після ферментного оброблення знезоленого напівфабрикату з'єднуються у фібрилярні структурні елементи більших розмірів. При цьому чітко проявляються між ними пори.



**Примітка.** Напівфабрикат: *a* – м'якшений, *б* – дублений ОСХ, *в* – синтантанідного оброблення.

**Рисунок 2.14 – Електронно-мікроскопічні зображення поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату**

У процесі кислотно-сольового оброблення з наступним структуруванням колагену дерми ОСХ комплексами чітко виявляється поділ пучків волокон на елементарні волокна (рисунк 2.14б) зі збільшенням кількості пор і зменшенням їх розмірів. Після синтантанідного структурування колагену напівфабрикату внаслідок осадження частинок дубителя на поверхні пучків волокон не так чітко проявляються особливості досліджуваної структури зразків навіть при збільшенні до 2500 раз (рисунк 2.14в). При цьому виявляються тільки макропори.

Таким чином, встановлено, що активність комплексів основного сульфату хрому суттєво підвищується при переході з аніонної у катіонну форму. При цьому діядерні комплекси хрому (III) завдяки своїм нанорозмірам ефективно дифундують у структуру дерми, досягаючи поліпептидних ланцюгів мікрофібрил колагену і утворюють координаційні зв'язки за участю йонізованих карбоксильних груп бічних радикалів його макромолекул. При попередній пластифікації структури дерми АКЕА завдяки тимчасовому блокуванню активних функціональних груп колагену прискорюється дифузія комплексів основного сульфату хрому в напівфабрикат, що забезпечує ефективну його участь у процесі структурування дерми.

Показано, що ефективне використання танідів при дубленні шкіряного напівфабрикату забезпечується після попередньої взаємодії колагену дерми з комплексами основного сульфату хрому та дезагрегування частинок танідів при використанні синтанного дубителя. Дослідження гідрофільності напівфабрикату в процесі таких технологічних оброблень напівфабрикату свідчить про суттєве зниження при хімічному структуруванні досить високого рівня вмісту в структурі напівфабрикату технологічного розчину, який динамічно буде знижуватись при подальших обробленнях, пов'язаних зі заміщенням технологічних розчинів реагентів у

шкіряному напівфабрикаті. Одержані результати згідно з кінетикою дифузії суміші танідів мімози і синтану БНС у співвідношенні 4:1 і досягнутою порівняно високою гідротермічною стійкістю структурованого колагену дерми та електронно-мікроскопічних досліджень дають підстави для використання синтантанідного дублення у технологіях оброблення шкіряного напівфабрикату.

Врахування особливостей процесів структурування зневолошеного напівфабрикату при використанні дубильних сполук різного хімічного складу в процесі реалізації відповідних технологій, в значній мірі визначатиме ефективність проведення наступних оброблень при врахуванні специфіки попередніх і формування шкіряного матеріалу різного функціонального призначення. В свою чергу раціональне використання хімічних реагентів безпосередньо має бути пов'язано з особливостями структури шкіряного напівфабрикату.

На основі комплексу проведених фізико-хімічних досліджень було розроблено технології хромового методу дублення колагену дерми з отриманням шкіряного напівфабрикату Wet-blue [58] та з використанням сполук синтетичного походження і рослинних танідів. Про ефективність розроблених технологій свідчать результати їх порівняння з раніше діючими промисловими технологіями на ПрАТ «Чинбар» хромового [21] і хромсинтантанідного (ХСТ) дублення [59]. Порівняльні характеристики розроблених технологій наведені в таблиці 2.28. В розроблених технологіях дублення використовуються комплекси ОСХ аніонної форми [60, 61], тоді як у контрольних – катіонна форма дубителя.

Технологія хромового дублення двоєного напівфабрикату (ХДД) передбачає використання аніонної форми основного сульфату хрому при дубленні напівфабрикату товщиною до 3,0 мм після його знезолування, м'якшення ферментним реагентом і оброблення

емульсією алкілкарбокситаноламіну протягом 0,5 год з подальшим додаванням до робочого розчину  $NaCl$  за температури 18–20 °С і обертанні барабана зі швидкістю 8–9 хв<sup>-1</sup>. Дублення виконується на відпрацьованому технологічному розчині.

Таблиця 2.28 – Характеристика технологій дублення шкіряного напівфабрикату ВРХ

Показник	Технологія дублення напівфабрикату				
	ХДД	ХДН	СТД	контрольна	
				хромового	ХСТ
Витрата ОСХ, % маси зеленого напівфабрикату	4,4	5,2	1,6	8,8	2,4
– АКЕА	0,6	0,7	3,0	–	–
– хлориду натрію	2,5	4,0	4,5	6,0	6,0
– води	20	40	50/120	70	100/120
– екстракту мімози	–	–	10	–	12
Основність ОСХ, %	33,0	34,0	40,0	38–42	38–42
Тривалість загальна, год	6,0	11,0	24,0	18,0	10 <sup>1</sup> /42
Поглинання ОСХ, %	96,5	93,2	98,0	75,6	89,3
Температура зварювання, °С	107,0	106,0	85,0	104,0	87,0
Вміст сполук хрому, % <sup>2</sup> $Cr_2O_3$	3,9	4,1	–	4,6	–
Вихід площі, % площі голини	93,0	94,0	97,0	87,0	95,0
Споживання електроенергії, кВт/т	42,0	66,0	144,0	108,0	196,0

**Примітка 1.** <sup>1</sup>Тривалість підготовки до синтантанідного дублення.

**Примітка 2.** <sup>2</sup> Абсолютно сухої маси.

Технологія хромового дублення недвоєного напівфабрикату (ХДН) на відміну від технології ХДД передбачає використання сировини товщиною понад 3,0 мм після м'якшення і солювання голини  $NaCl$  концентрацією 250 г/л та наступним кислотно-сольовим обробленням. Для цього використовують мурашину і сірчану кислоти з витратою відповідно 0,25 (85 %) і 0,5 (100 %) маси



золеного напівфабрикату. Після зливання робочого розчину з рухомого апарата в систему додається АКЕА і обертання барабана продовжують ще 5 год.

Технологія синтантанідного дублення (СТД) напівфабрикату вимагає у два рази тривалішого лужного оброблення для глибшого розпушення його волокнистої структури, обумовленої використанням дубителя з більшим розміром частинок. Для забезпечення ефективної дифузії дубителя у структуру напівфабрикату товщиною 2,4 мм, його після кислотного-сольового оброблення попередньо структурують ОСХ з суттєво меншою витратою порівняно з технологіями хромового дублення. Перед синтантанідним дубленням напівфабрикат обробляється на новому технологічному розчині синтаном БНС з витратою 2,5 % у розрахунку на дубильні речовини від маси напівфабрикату протягом 1 год з додаванням емульсії АКЕА та наступним його структуруванням танідами рослинного дубителя.

Порівняльний аналіз технологій хромового методу дублення з раніше існуючою показує суттєве скорочення витрат ОСХ, хлориду натрію і води. Крім того, використання цих технологій забезпечує значне скорочення тривалості оброблення напівфабрикату з відповідною економією електричної енергії. Екологічно безпечніша технологія СТД передбачає суттєво менші витрати сполук хрому. Цим обумовлена дещо нижча ГТС дубленого напівфабрикату порівняно з технологією ХСД. Однак, ця технологія забезпечує найвищий вихід площі шкіри, яка використовується для виготовлення взуттєвих виробів певного асортименту. За ефективністю використання сполук хрому як у технологіях хромового, так і синтантанідного дублення ці технології відносяться до екологічно безпечніших і енергоощадних.

Таким чином, розроблені технології дублення напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби характеризуються порівняно з

раніше існуючими технологіями на ПрАТ «Чинбар» зменшеною витратою сполук хрому (III) в 1,7–2,2 і 4,0 рази відповідно для шкіряних матеріалів хромового і синтантанідного дублення. Одночасно тривалість технологічного циклу процесу хромового дублення скорочується у 1,6 і 3,0 рази з відповідним зменшенням витрат електричної енергії. Ефективність використання кожної технології отримання напівфабрикату Wet-blue суттєво залежить від виду сировини, в першу чергу, від її площі та товщини.

При розробленні технологій формування шкіряних матеріалів із сировини шкур свиней необхідно враховувати їх неоднорідність структури і властивостей за топографічними ділянками та особливості будови переплетення пучків колагенових волокон в товщі дерми. Характерними ознаками шкур є висока пористість зумовлена сильним розвитком шкірних залоз, жирових клітин, глибоким заляганням у дермі волосяних сумок з утворенням наскрізних отворів при видаленні щетини. Для проведення дубильних процесів такої сировини суттєве значення мають умови виконання переддубильних оброблень шкур свиней [62] (таблиця 2.29).

Таблиця 2.29 – Переддубильні процеси для всіх варіантів дублення голини з сировини шкур свиней

Процес	Реагент оброблення	Витрати, %	Трива- лість, хв	pH
1	2	3	4	5
Промивання голини	Вода (початкова температура 22–25 °С, кінцева – 38 °С); зміна води через 20 хв	400	40	
Знезолування- знежирювання -м`якшення	Вода 38 °С	100		
	Сульфат амонію	2,5	10	
	Форміат натрію	1,0	10	
	Нейногенна ПАР	1,0	20	
	Протеолітичний фермент	0,6	40	7,6–8

Продовження таблиці .29

1	2	3	4	5
Промивання	Вода (початкова температура 26–28 °С, кінцева – 20 °С)	200	30	
Пікелювання	Вода 20–22 °С	70		
	Хлорид натрію	5,0	10	
	Форміат натрію	1,0	10	
	Жирувальна емульсія	1,0	20	
	електролітостійка	0,5	20	
	Мурашина кислота 1:10	1,0	60	
	Сірчана кислота 1:10 (3×15 хв)			2,8–3,2

**Примітка.** Швидкість обертання барабана 12–15 хв<sup>-1</sup>.

Для синтанного і рослинного способів дублення в кінці пікелювання коригується рН розчину форміатом натрію до 4,0. Слід відзначити, що пікелювання голини для адьдегідного дублення проводиться при вищому значенні рН=3,8–4,0 без додавання сірчаної кислоти. Умови проведення процесів різних способів дублення наведені в таблиці 2.30.

Таблиця 2.30 – Умови процесів дублення голини з сировини шкур свиней

Спосіб дублення	Реагент оброблення	Витрати, %	Тривалість, год	рН
1	2	3	4	5
Хромовий (Д1)	Відпрацьований пікельний розчин 20–22 °С	70		
	Хромовий дубитель (36–42 %)	7,2	3,0	
	Форміат натрію	0,5	0,33	
	Карбонат натрію (3×15 хв)	0,4	1,0	4,0–4,2
Синтанний (Д2)	Вода 28–32 °С	50		
	Жирувальна емульсія електролітостійка	2	0,33	5,8–6,0
	Синтин-диспергатор Tamol M	2	0,25	
	Relugan D + Basyntan MLB	5+5	6,0	
	Алюмінієво-калієвий галун	5	0,5	4,0–4,2

Продовження таблиці 2.30

Танідний (Д3)	Вода 28–32 °С	50		
	Жирувальна емульсія електролітостійка	2	0,33	5,8–6,0
	Синтин-диспергатор Tamol M	1	0,25	
	Екстракт квебрахо + сульфат натрію	10+1,0	8,0	
	Алюмінієво-калієвий галун	5	0,5	4,2
Альдегідний (Д4)	Вода 20–22 °С	80		
	Хлорид натрію	5	0,6	
	Глутаровий альдегід	2	0,5	
	Глутаровий альдегід	2	3,0	
	Форміат натрію	1,0	0,33	
	Бікарбонат натрію (2×15 хв)	0,5	1,0	
	Бікарбонат натрію (2×15 хв)	0,5	0,5	4,5
	Нейтралізація: вода 40 °С	100		
	Форміат натрію	1,0	0,66	5,0

**Примітка.** Швидкість обертання барабана 15–17 хв<sup>-1</sup>.

Хромове дублення голини відзначається дозуванням ОСХ у відпрацьований пікельний розчин, основність якого підвищується після повного профарбування голини сполуками хрому. Отриманий напівфабрикат має температуру зварювання 105 °С. Синтанне дублення голини відрізняється від хромового попереднім дозуванням жирувальної емульсії та використанням реагентів фірми BASF: синтану-диспергатору Tamol M та синтанів Relugan D і Basyntan MLB, а на заключній стадії дублення алюмінієво-калієвого галуну. Отриманий напівфабрикат характеризується  $T_{зв}$  85 °С. Танідне дублення на відміну від синтанного передбачає використання екстракту квебрахо з сульфатом натрію. При цьому  $T_{зв}$  була 84 °С. Суттєвою відмінністю альдегідного дублення від попередніх варіантів є використання глутарового альдегіду в два прийоми із завершенням процесу при дещо вищому рН робочого розчину з наступною нейтралізацією. Отриманий напівфабрикат мав  $T_{зв}$  82 °С.

Напівфабрикат всіх варіантів дублення направлявся на пролежування протягом 24 год.

Наступні процеси і операції для всіх варіантів дублення проводяться після віджимання напівфабрикату до вологості 55–60 % і стругання на товщину 1,4–1,5 мм (таблиця 2.31). Струганий

Таблиця 2.31 – Умови процесу додублювання напівфабрикату з сировини шкур свиней

Процес	Реагент оброблення	Витрата, %	Тривалість, год	pH
Промивання	Вода 35 °С	120	15	
Нейтралізація	Вода 35 °С	120		
	Форміат натрію (2×15 хв)	1,0	0,5	
	Бікарбонат натрію (2×15 хв)	0,7	1,0	5,0
Додублювання	Вода 40 °С	60		
	Синтан-диспергатор Tamol M	1,0	4	
	Полімерний дубитель Relugan RE	5,0	0,5	
	Вода 55 °С	+150		
	Жиру вальна композиція	10	1,0	
	Алюмінієво-калієвий галун	5	0,5	4,2
Промивання	Вода 20–22 °С	200	10	

**Примітка.** Швидкість обертання барабана 15–17 хв<sup>-1</sup>.

шкіряний напівфабрикат, отриманий за всіма варіантами дублення, нейтралізується і додублюється полімером аніонного типу – Relugan RE, яке необхідне для підвищення рівномірності структури та однорідності властивостей у різних топографічних ділянках і зменшення його тягучості. В подальшому напівфабрикат віджимається, піддається термодформаційному обробленню на розвідній машині моделі 07754 фірми Svit (Чехія), сушильно-зволожувальним процесам і операціям та вібраційно-деформаційним обробленням на машині Mollisa фірми Svit (Чехія). Після фінішного

оздоблювання напівфабрикату отримується шкіряний матеріал комбінованого дублення.

Для визначення функціональних властивостей отриманих шкіряних матеріалів з сировини шкур свиней, одержаних за різними технологіями формування (таблиці 2.30, 2.31), проведено комплекс фізико-хімічних досліджень (таблиці 2.32, 2.33; рисунок 2.15) [62].

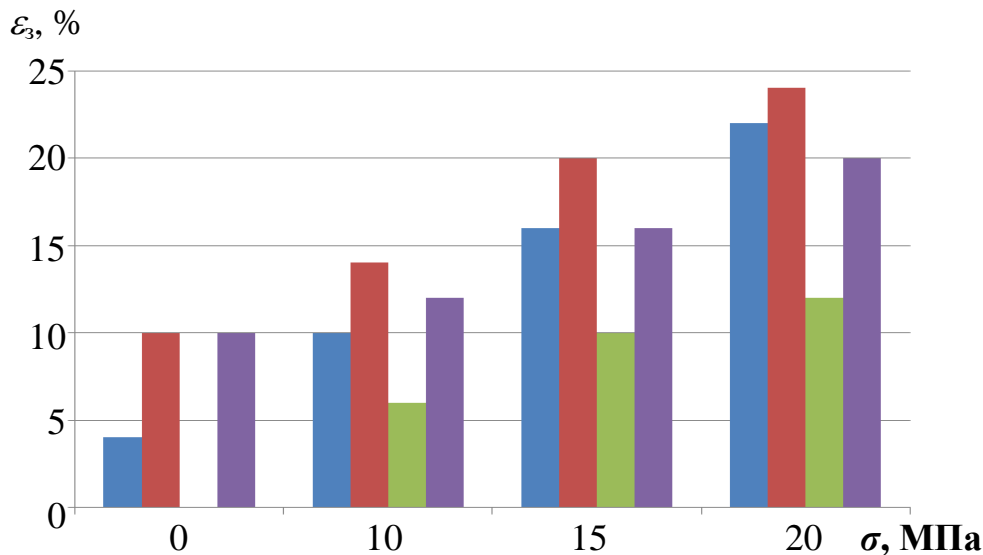
Таблиця 2.32 – Фізико-механічні властивості шкіри з сировини шкур свиней

Спосіб дублення	Напрямок	$\sigma_p$ , МПа	$K_\sigma$	Відносне подовження %		$K_\varepsilon$	Ж, сН
				$\varepsilon_{9,8}$	$\varepsilon_p$		
Д1	В	21	0,92	38	56	1,00	25,0
	П	23		40	56		25,0
Д2	В	22	0,92	36	59	0,97	37,0
	П	24		39	61		33,0
Д3	В	18	0,90	33	46	0,98	39,0
	П	20		36	47		41,0
Д4	В	23	0,92	39	71	0,92	34,3
	П	25		40	65		36,1

**Примітка.** Напрями В і П відповідають зразкам відібраним вздовж і перпендикулярно лінії хребта шкіри.

Фізико-механічні показники отриманих шкір залежить від способу дублення напівфабрикату (таблиця 2.32). При цьому для оцінки ефективності проведення післядубильних оброблень використовуються коефіцієнти  $K_\sigma$  і  $K_\varepsilon$  зміни фізико-механічних показників  $\sigma_p$ , і  $\varepsilon_p$  у взаємоперпендикулярних напрямках. Отримані результати фізико-механічних характеристик шкір всіх способів дублення свідчать про високу рівномірність значень показників міцності вздовж і перпендикулярно лінії хребта. При цьому шкіри альдегідного дублення відзначаються максимальним значенням міцності, в той час як Wet-blue танідного дублення мають мінімальні

значення при симбатних значеннях розривного подовження і деформації за напруження 9,81 МПа. Водночас за показником жорсткості максимальні значення досягаються зразками шкіри танідного дублення. Слід відзначити, що шкіри хромового способу дублення характеризуються досить високим показником міцності та мінімальним значенням жорсткості. Шкіри синтанного дублення мають мінімальне подовження за напруження 9,81 МПа при практично однаковій міцності зі шкіряними матеріалами хромового способу дублення. Характер релаксацій структури шкір різних способів дублення наведений на рисунку 2.15.



**Примітка.** Спосіб дублення зліва – направо: 1 – хромовий, 2 – синтанний, 3 – танідний, 4 – альдегідний.

**Рисунок 2.15 – Залежність залишкової деформації шкір з сировини свиней від їх напруження**

Одержані результати свідчать про суттєву залежність залишкової деформації від напруження для шкір різних способів дублення. При цьому максимальну швидкість зростання залишкової деформації мають шкіри синтанного способу дублення, а мінімальну – шкіри танідного дублення, які практично не деформуються при

мінімальних напруженнях і цей ефект добре корелює з їх жорсткістю. Характер зміни механічних властивостей зразків при різних способах їх деформування зумовлений структурними особливостями шкір різних способів дублення, релаксаційними процесами руйнування та утворення нових міжструктурних зв'язків.

Для оцінки гігієнічних і теплофізичних властивостей шкір різних способів дублення суттєве значення мають показники щільності та пористості структури зразків визначених в різних топографічних ділянках (таблиця 2.33). При цьому точками

Таблиця 2.33 – Гігієнічні та теплофізичні властивості шкіри з сировини шкур свиней

Варіант дублення	Точка	$P, \%$	$d_y, \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$	$\lambda, 10^{-3} \text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	$R, 10^{-3} \text{м}^2\cdot\text{К}\cdot\text{Вт}^{-1}$	$b, \text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{1/2}\cdot\text{К}^{-1}$	$V_p, \text{мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}$
1	2	3	4	5	6	7	8
1Д	Н	52,30	0,682	<u>54,7*</u> 55,7*	<u>15,0</u> 14,8	<u>230</u> 231	2,85
	О	53,10	0,625	<u>52,2</u> 50,4	<u>15,0</u> 14,9	<u>240</u> 246	3,02
	П	58,70	0,589	<u>44,1</u> 42,2	<u>17,0</u> 16,4	<u>190</u> 197	3,09
2 Д	Н	52,50	0,750	<u>59,0</u> 57,3	<u>22,2</u> 21,5	<u>220</u> 240	3,36
	О	54,00	0,705	<u>53,4</u> 53,3	<u>24,5</u> 23,9	<u>240</u> 261	3,36
	П	58,00	0,600	<u>52,4</u> 51,2	<u>29,2</u> 29,0	<u>202</u> 211	2,85
3 Д	Н	47,50	0,750	<u>52,3</u> 51,9	<u>19,3</u> 18,5	<u>305</u> 287	3,19
	О	56,00	0,714	<u>50,9</u> 47,7	<u>20,8</u> 20,4	<u>279</u> 274	3,17
	П	57,10	0,600	<u>50,0</u> 42,4	<u>24,5</u> 24,4	<u>244</u> 239	2,97



Продовження таблиці 2.33

1	2	3	4	5	6	7	8
4Д	Н	50,00	0,714	<u>50,1</u> 50,0	<u>26,8</u> 26,4	<u>197</u> 190	4,14
	О	52,40	0,679	<u>48,2</u> 47,7	<u>27,6</u> 27,1	<u>187</u> 185	3,23
	П	54,30	0,652	<u>47,0</u> 46,8	<u>29,4</u> 29,0	<u>174</u> 170	4,41

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають значенню показників отриманих вимірюванням з лицьового і бахтарм'яного боків.

відбирання проб для дослідження фізико-хімічних показників вибрані стандартні точки Н і О, які відповідно знаходяться у огузковій частині шкіри і у напрямі від воротка до полів, що характеризує збіжність, а саме зменшення товщини шкіри [63] та точка П, яка розташовується у центрі ділянки поли. Слід відзначити, що характер формування шкір зумовлений не тільки особливостями їх структури до процесу дублення, але й змінами в процесах дублення і додублювання, пов'язаними з розміром молекул та частинок дубильних речовин.

Як свідчать отримані дані, спостерігається кореляція між значеннями уявної питомої маси  $d_y$  і пористості шкір  $P$  різних способів дублення. Максимальна щільність і мінімальна пористість досягається шкірами танідного дублення в точці Н, а мінімальна щільність і максимальна пористість у цій точці спостерігається в шкірах хромового і синтанного способів дублення. Дещо нижчу щільність і вищу пористість мають зразки отримані в точці О, за винятком зразків танідного способу дублення, в якій значення цих показників наближається до точки П з найнижчими і найвищими відповідно значеннями щільності та пористості.

Максимальне значення питомої маси зразків танідного способу дублення у точці Н зумовлено розмірами частинок дубителя [64], які відкладаються, в основному, у крупних порах і тому при видаленні вологи мікрофібрилярні проміжки зменшуються, а структура ущільнюється. Разом з тим необхідно зазначити, що щільність структури зменшується від точки Н до точки П зі зменшенням кута нахилу пучків колагенових волокон. При цьому на відміну від танідів, частинки альдегіду і хромового дубителя досягають мікрофібрилярного рівня [53], утворюючи просторову структуру. Отже, найбільш однорідна структура шкіряного матеріалу за топографічними ділянками формується при використанні альдегідного дубителя.

Щодо паропроникності  $V_p$  зразків, визначеної за стандартом [65], то максимальні значення цього показника мають шкіри альдегідного способу дублення, а мінімальні – хромового дублення у точці Н. Відсутність кореляції між паропроникністю і пористістю зразків зумовлена механізмом паропроникності, пов'язаним не тільки з об'ємом пор, але й гідрофільністю поверхні отриманої структури зразка та їх різним вкладом в адсорбцію-десорбцію при транспортуванні молекул води через зразок. Слід відзначити, що за показником паропроникності зразки шкір синтанного і рослинного способів дублення займають проміжне положення. Паропроникність цих зразків шкір характеризується практично однаковими значеннями цього показника. При цьому максимальне значення має показник паропроникності шкір альдегідного способу дублення у точці П.

Отже, паропроникність досліджуваних готових шкір різних способів дублення змінюється в інтервалі  $2,85-4,4 \text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{год}$ . Водночас слід враховувати, що в процесі додублювання шкіри підлягали додатковому структуруванню.

Результати дослідження теплофізичних властивостей отриманих шкір свідчать про їх суттєву залежність від способу дублення. При цьому найбільші відмінності цих показників спостерігається для сумарного теплового опору  $R$  і коефіцієнту теплового поглинання  $b$ . Шкіри альдегідного способу дублення характеризуються максимальним значенням теплового опору і мінімальними значеннями коефіцієнтів теплового поглинання та теплопровідності. Разом з тим шкіри рослинного способу дублення відрізняються максимальним коефіцієнтом теплового поглинання при дещо вищому значенні коефіцієнта теплопровідності порівняно з шкірами альдегідного способу дублення. Для шкір хромового дублення характерні мінімальні значення коефіцієнту теплопровідності та теплового опору в точці П. Це можна пояснити різним вкладом дубленої колагенової матриці й об'єму пор в механізм передачі теплової енергії через зразок. Відмінність теплофізичних показників шкір з лицьового і бахтарм'яного боків зумовлені анізотропією геометрії пор у цих випадках.

Таким чином, комплексне дослідження впливу дубильних сполук різної хімічної природи на процес структурування колагену дерми дало можливість встановити механізм взаємодії сполук хрому і алкілкарбокситаноламінів та особливості використання танідів. За комплексом фізико-механічних, гігієнічних і теплофізичних властивостей шкіри альдегідного дублення характеризуються комплексом оптимальних властивостей і можуть бути рекомендовані для виготовлення виробів широкого асортименту. Зокрема, шкіри альдегідного способу дублення зі шкур свиней можна рекомендувати використовувати для виробів осінньо-зимових, а хромового способу дублення – для весняно-літніх виробів.

Суттєве зменшення вмісту сполук хрому у відпрацьованих розчинах після дублення дає підстави віднести розроблені технології до екологічно ефективних. Особливо це стосується технології

синтантанідного дублення. Разом з тим ця технологія забезпечує найвищу економію дефіцитної шкіряної сировини за рахунок максимального виходу площі матеріалу. Реалізовані технології отримання напівфабрикату Wet-blue з різних видів сировини на виробництві ПрАТ «Чинбар», який відповідає міжнародному стандарту ISO 9001:2008 «Системи управління якістю. Вимоги» та ДСТУ ISO 14001:2006 «Системи екологічного керування», розширюють асортимент еластичних шкіряних матеріалів поліфункціонального призначення.

## **2.5 Пластифікація дубленого напівфабрикату**

Дублений основним сульфатом хрому шкіряний напівфабрикат оброблявся розчином ферменту гідролітичної дії [66] для підвищення його еластичності. При цьому використовуються реагенти, отримані з культур *Bacillus subtilis* і *Aspergillus awamori* відповідно БКМ-1, БКМ-2 та їх суміш – БКМ-3. Для експерименту використано напівфабрикат струганий на товщину 1,4 мм з температурою зварювання 109 °С, отриманий з чепрачної ділянки сировини ВРХ – бичка мокро-соленого консервування. Групи зразків розміром 10×18 см підбирались по вісім штук для кожного оброблення за методом асиметричної бахроми [27]. Перед пластифікацією напівфабрикат хромового дублення нейтралізували до рН 5,4 форміатом і бікарбонатом натрію при співвідношенні 1/1, промивали з підвищенням температури води, залежно від умов пластифікації, до 65–85 °С при співвідношенні вода/напівфабрикат 1/1,5 протягом 10–15 хв. Пластифікацію напівфабрикату виконували потягом 3–7 хв. Потім температуру технологічного розчину знижували до 53–55 °С додаванням води температурою 19–21 °С і дозували відповідний біокаталітичний модифікатор.

Враховуючи комплекс фізико-хімічних і біологічних характеристик біокаталітичних модифікаторів структури колагену дерми проведені дослідження впливу їх витрат на фізико-механічні властивості шкіряного напівфабрикату хромового дублення (таблиця 2.34) [67]. Як видно з наведених даних, зі збільшенням вмісту реагентів БKM-1 і БKM-2 у робочому розчині за температури 75 °C жорсткість матеріалу знижується уже при витраті 0,1 % маси напівфабрикату, що може бути зумовлено пластифікуючою його дією на структуру колагену дерми хромового дублення. Цей ефект більше виражений для реагенту БKM-1. При цьому межа міцності практично не змінюється. У випадку БKM-3 ефект зниження жорсткості й відповідно підвищення еластичності шкіряного матеріалу виражений сильніше порівняно з кожним модифікатором колагену, використаним окремо. Слід відзначити, що за абсолютним значенням жорсткість матеріалу пластифікованого реагентом БKM-3 при витратах 0,1 і 0,2 % відповідно зменшується в 1,7 і 2,1 рази порівняно зі зразками, отриманими за діючою технологією.

Таблиця 2.34 – Фізико-механічні властивості пластифікованого напівфабрикату

Реагент	Витрата БKM, % маси напівфабрикату				
	0	0,1	0,2	0,3	0,5
БKM-1	41,0 / 19,4	30,0 / 19,0	28,0 / 21,0	27,0 / 20,3	27,0 / 17,5
БKM-2	40,0 / 19,0	33,0 / 18,8	32,0 / 20,0	32,0 / 19,8	31,0 / 18,0
БKM-3	40,0 / 19,2	23,0 / 19,7	19,0 / 21,5	18,0 / 19,6	18,0 / 17,2

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають показникам жорсткості, сН, і межі міцності, МПа, напівфабрикату.

Вплив температури процесу пластифікації шкіряного напівфабрикату різними біокаталітичними модифікаторами при витраті 0,2 % маси напівфабрикату на його деформаційні властивості

наведено в таблиці 2.35. В розглянутому температурному інтервалі спостерігається зниження жорсткості й підвищення еластичності зразків для всіх модифікаторів, особливо при використанні БKM-3. У цьому випадку при температурах 81–85 °C зниження жорсткості досягає 2,3 рази, а подовження при напруженні 9,81 МПа зростає на 35 % порівняно із зразком діючої технології. Слід відзначити, що при обробленні шкіряного матеріалу за температури вище 75 °C деформаційні показники практично не змінюються.

Таблиця 2.35 – Фізико-механічні властивості пластифікованого напівфабрикату за різних температур

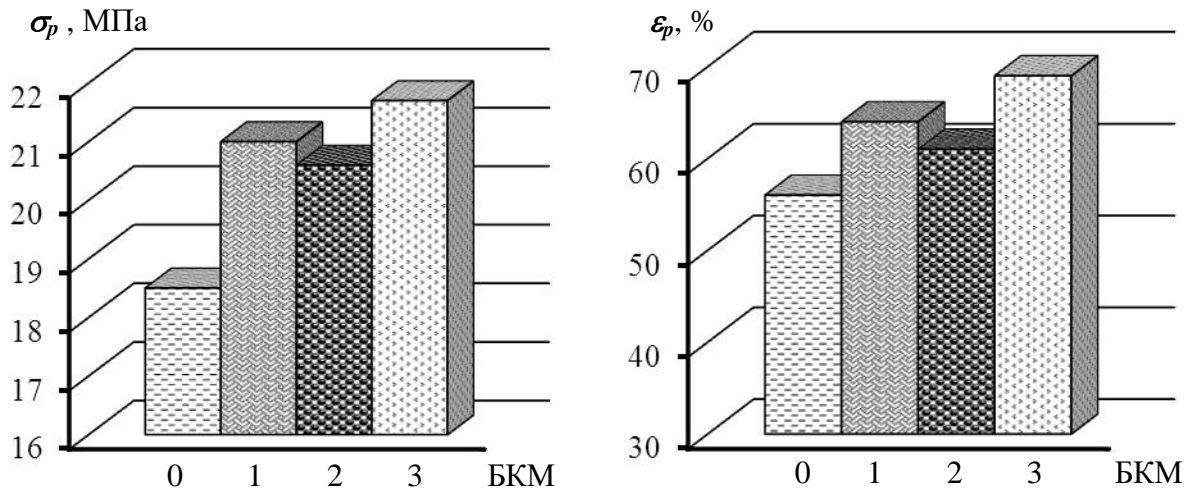
Температура, °C	Модифікатор			
	Відсутній	БКМ-1	БКМ-2	БКМ-3
61–65	40,0 / 26,6	29,7 / 30,1	34,7 / 28,3	24,3 / 32,0
66–70	39,0 / 26,2	28,5 / 30,6	33,2 / 28,9	23,0 / 33,5
71–75	39,0 / 27,4	27,9 / 31,5	31,7 / 29,8	20,0 / 34,3
76–80	40,3 / 27,0	27,0 / 32,3	30,1 / 30,3	19,0 / 34,0
81–85	41,0 / 26,0	27,0 / 32,0	29,8 / 30,7	17,0 / 35,0

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають показникам жорсткості, сН, і відносного подовження при напруженні 9,81 МПа, %.

Поряд з цим міцність пластифікованого напівфабрикату при використанні БKM дещо зростає порівняно з контрольним зразком, особливо це помітно при застосуванні БKM-3, і досягає 17,0 % (рисунок 2.16). Це стосується і розривного подовження пластифікованого напівфабрикату.

Ефект пластифікації дубленого напівфабрикату добре проявляється після його наповнювання і виконання сушильно-зволожувальних процесів та операцій. Для цього проведено апробацію технології пластифікації шкіряного напівфабрикату БKM-3 в умовах дослідного цеху ПрАТ «Чинбар». Після пластифікації

шкіряного напівфабрикату для завершення його оброблення використано композиції, склад яких наведено в таблиці 2.36.



**Примітка.** Вид біокаталітичного модифікатора: 1 – БКМ-1; 2 – БКМ-2; 3 – БКМ-3.

Рисунок 2.16 – Залежність межі міцності шкіряного напівфабрикату і його подовження при розриві від виду біокаталітичного модифікатора

Таблиця 2.36 – Склад пластифікаційно-наповнювальної композиції

Показник	Технологія		
	дослідна		діюча
	1	2	
Реагент БКМ-3	0,2	0,2	0
Нанокремнезем А-300	0	1	0
Жирувальний реагент Trirol RA	7	6	7
Дисперсія Relugan D	0	0	2
Диспергатор Trirotan G	2	2	3
Екстракт квебрахо	5	5	6

Для підвищення пластифікаційно-наповнювального ефекту у композиції використаний вискодисперсний нанокремнезем А-300. Розроблена технологія характеризується зменшеною витратою наповнювальних реагентів на 27,0 % порівняно з діючою

технологією, яка не передбачає попередньої пластифікації шкіряного напівфабрикату [68]. При цьому за дослідною технологією у барабан фірми Doze (Німеччина) об'ємом  $0.39 \text{ м}^3$  з пластифікованим напівфабрикатом за температури  $53\text{--}55 \text{ }^\circ\text{C}$  і РК 1,3 додавали нанокремнезем А-300 з жирувальним матеріалом Tripol RA у співвідношенні 1:0,5. Через 15–20 хв обертання барабана зі швидкістю  $7\text{--}8 \text{ хв}^{-1}$  у нього послідовно дозуються диспергатор і екстракт квебрахо, а ще через 50–60 хв додається решта жирувального реагенту і обертання барабана продовжується ще 60 хв. Завершується оброблення напівфабрикату фіксацією жирувально-наповнювальної суміші в структурі напівфабрикату при зниженні рН робочого розчину алюмінієво-калієвим галуном до 4,0–4,2 з наступним промиванням протягом 7–10 хв. Контрольним був зразок виготовлений за діючою технологією.

Дослідження комплексу фізико-хімічних властивостей хромового напівфабрикату при використанні модифікатора колагенової структури може свідчити про їх пластифікаційний вплив на структуру дубленого напівфабрикату. При цьому відбувається, очевидно, руйнування не тільки фізичних міжфібрилярних зв'язків, але й хімічних зв'язків між колагеном і мукополісахаридними компонентами дерми, які за відсутності біокаталітичного модифікатора при видаленні з дерми вологи консолідують структуру дубленого напівфабрикату, що сприяє підвищенню його жорсткості.

Результати дослідження хімічних, структурно-механічних і технологічних властивостей пластифікованого реагентом БКМ-3 напівфабрикату хромового дублення і наповненого реагентами аналогічними контрольній технології, наведені у таблиці 2.37.

Як свідчать отримані дані, шкіряний напівфабрикат, одержаний за розробленою технологією з використанням комплексного біомодифікатора має меншу жорсткість і більше відносне подовження при напруженні 9,81 МПа відповідно на 33–47 і 38–74 %



порівняно з діючою технологією. При цьому досягається вищий об'ємний вихід матеріалу і вихід площі. В той час як за міцністю і відносним подовженням при розриві сформований матеріал відповідає одержаному за діючою технологією.

Таблиця 2.37 – Фізико-хімічні властивості шкіряного напівфабрикату

Показник	Технологія		
	дослідна		діюча
	1	2	
Масова частка, %: вологи	13,7	14,1	13,9
– голинної речовини	68,9	68,1	67,7
– золи	6,5	7,6	6,7
– оксиду хрому (III)	4,1	4,0	4,3
– РЕОР	6,4	6,7	7,4
– органічні зв'язані дубильні речовини	13,8	13,9	14,7
Температура зварювання напівфабрикату, °С	113,0	113,0	111,0
Об'ємний вихід шкіри, см <sup>3</sup> /100 г ГР	234,0	239,0	227
Пористість зразків, %	57,0	55,0	49,0
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /(см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·год)	253,0	249,0	237,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	21,7	22,5	21,3
Відносне подовження при напруженні 9,81 МПа, %	39,0	37,3	21,0
Відносне подовження при розриві, %	61,0	60,0	57,0
Жорсткість шкіряного напівфабрикату, сН	19,0	21,0	28,0
Вихід шкіряного матеріалу, %	105,1	106,7	100,0

Введення в структуру шкіряного напівфабрикату нанокремнезему А-300 після попередньої пластифікації структури БКМ-3 сприяє збільшенню виходу площі матеріалу на 1,6 %, а порівняно з діючою технологією на 6,7 %. Цей ефект може бути обумовлений вищим ступенем орієнтації елементів волокнистої структури шкіряного напівфабрикату в результаті його фіксації при термомеханічному обробленні на розвідній машині моделі 07716/P1 фірми Світ (Чехія).

Таким чином, розроблена технологія пластифікації-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення отриманого з шкур великої рогатої худоби з використанням біокаталітичного модифікатора і високодисперсного нанокремнезему А-300 забезпечує формування еластичного шкіряного матеріалу. Біопластифікаційна технологія виготовлення еластичних натуральних матеріалів може бути використана для наповнювання напівфабрикату безхромового дублення за нижчих температур пластифікації.

## **2.6 Додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату**

У зв'язку з особливостями структури натуральної сировини, шкіряний напівфабрикат після дублення характеризується нерівномірністю властивостей за топографічними ділянками, що ускладнює раціональне використання матеріалу при розкроюванні для виготовлення виробів певного призначення. Послідовними післядубильними обробленнями шкіряного напівфабрикату, які підвищують його рівномірність, однорідність і якість готової шкіри, є додублювально-наповнювальні процеси. Особливо це важливо при переробленні шкіряної сировини низької якості, що обумовлена нещільною структурою дерми та пошкодженням лицьового шару. Під час додублювання-наповнювання та жирування формуються необхідні експлуатаційні й гігієнічні властивості готових шкір. Технологічні рішення післядубильних оброблень, в основному, залежать як від виду, так і цільового призначення готових шкір.

Дію різнофункціональних реагентів при додублюванні-наповнюванні шкіряного напівфабрикату направлено, переважно, на вирівнювання властивостей шкіри за топографічними ділянками та ущільнення її поверхні, підготовку до вакуумного сушіння і отримання високого формування об'єму дерми. Для досягання

позитивного результату використовується широкий асортимент реагентів і матеріалів різного хімічного складу і структури. Зокрема, для додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення рекомендується застосовувати дисперсії полімерів, синтетичні та рослинні дубителі тощо [69–71]. Однак при застосуванні цих матеріалів практично не враховується їх екологічна безпечність.

В промисловому виробництві натуральних шкір найпоширенішими реагентами в процесах дододублювання-наповнювання шкір хромового дублення для верху взуття є рослинні та синтетичні дубителі. Це обумовлено тим, що під дією рослинних дубителів відбувається ефективно вирівнювання фізичних властивостей топографічних ділянок шкіри, підвищення здатності до шліфування, знижується втрата площі при сушінні та зростає їх міцність. В свою чергу цінною дією рослинних дубителів як додублювальних матеріалів є їх здатність фіксувати мереживку [72] лицьового шару після тиснення та розбивання напівфабрикату в барабані, що особливо важливо при виготовленні спеціальних видів шкіри.

В свою чергу синтетичні дубителі можуть отримуватись з регульованими складом і колоїдно-хімічними властивостями та бути синтезованими в значних об'ємах з меншою собівартістю. З рослинних дубителів [73] для наповнювання хромових шкір для верху взуття перевага надається танідам верби, мімози, каштану й сульфонованим екстрактам квебрахо та ялинки. При цьому рослинні дубителі доцільно використовувати в тих випадках коли подальше фарбування напівфабрикату виконують основними барвниками. Кращі результати отримують при додублюванні сумішшю танідів, підбраною з урахуванням їх в'язучої здатності та наповнювальних властивостей. Така суміш сприяє формуванню шкір з більш однорідною структурою за площею, щільнішим лицьовим шаром,

що дуже важливо для виготовлення взуття на сучасному обладнанні в умовах конвеєрного виробництва.

На практиці для додублювання-наповнювання частіше всього використовують одночасно рослинні та синтетичні дубителі. Для того, щоб отримати необхідний технологічний ефект, ці процеси проводять диференційовано з врахуванням асортименту шкір. У роботі [74] описана технологія комбінованого оброблення шкіряного напівфабрикату хромового дублення з використанням танідів мімози з оксазолідіном. Отримана шкіра характеризується високими фізичними і технічними властивостями, які відповідають вимогам стандарту до шкір, отриманих з сировини ВРХ.

Отже, в технологіях додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення у виробництві еластичних шкір використовуються рослинні й синтетичні дубителі різного хімічного складу і структури з врахуванням призначення шкіри. При цьому перевага надається екологічно безпечним реагентам і це стосується, в першу чергу, синтетичних дубителів. Для ефективного проведення додублювально-наповнювальних процесів шкіряного напівфабрикату хромового дублення необхідно попередньо формувати його пористу структуру за допомогою диспергуючо-активних реагентів.

Для виявлення особливостей взаємодії між інгредієнтами додублювально-наповнювальної композиції різного хімічного складу досліджено розмір частинок, полідисперсність і  $\zeta$ -потенціал в однокомпонентних і двокомпонентних системах (таблиця 2.38) [75]. З наведених даних видно, що при підвищенні рН середовища з 4,7 до 7,1 розмір частинок А-300 та їх полідисперсність суттєво зменшуються. При цьому від'ємний  $\zeta$ -потенціал збільшується в 6,2 рази. За рН, що відповідає процесу наповнювання напівфабрикату в присутності акрилової дисперсії Retanal RCN-40 дослідженої композиції, розмір частинок зменшується, а її полідисперсність зростає. Одержані дані свідчать про диспергуючий вплив акрилової

дисперсії на розмір мінерального наповнювача. При взаємодії А-300 з жирувальним матеріалом Trupol RA розмір частинок зменшується в більшій мірі при дещо вищій їх полідисперсності.

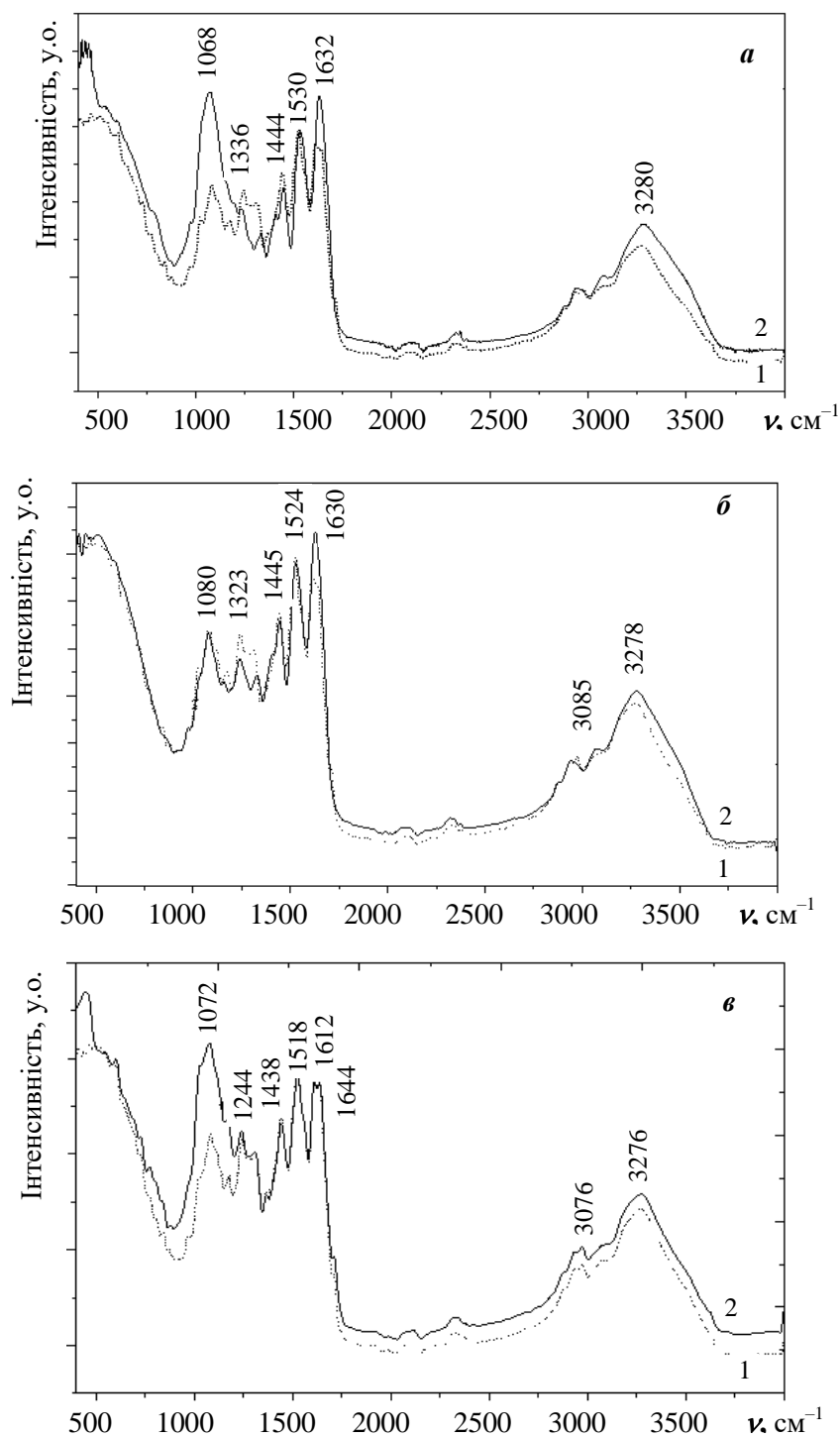
Таблиця 2.38 – Фізико-хімічні властивості технологічних реагентів

Дисперсія	рН середовища	Середній гідродинамічний діаметр, нм	Коефіцієнт полідисперсності,	ζ-потенціал, мВ
Нанокремнезем А-300	4,7	239	0,259	-7,1
	6,0	168	0,187	-31,7
	7,5	143	0,167	-43,8
Retanal RCN-40	6,5	82,7	0,211	-39,2
Trupol RA	7,2	9,5	0,299	-49,0
А-300/Retanal RCN-40	6,0	117,0	0,401	-35,2
А-300/Trupol RA	6,3	90,0	0,498	-42,2

Отже, на початковій стадії додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення в результаті взаємодії нано- $SiO_2$  з допоміжними інгредієнтами композиції відбувається зменшення розміру частинок нанокремнезему А-300 та можливе підвищення їх хімічної активності.

Для дослідження взаємодії інгредієнтів наповнювальної композиції з хромованим колагеном дерми проведено аналіз ІЧ-спектрів систем хромованого желатину з нанокремнеземом А-300 і акриловою дисперсією Retanal RCN-40. В ІЧ-спектрі А-300 спостерігається сильна смуга поглинання (с.п.) при  $1056\text{ см}^{-1}$  як валентні коливання силосанових груп  $Si-O-Si$ . Хвильові числа при вузькій с.п.  $801\text{ см}^{-1}$  і широкій с.п.  $3400\text{ см}^{-1}$  відповідають валентним, а с.п.  $1636\text{ см}^{-1}$  деформаційним коливанням груп  $SiO^-$  [76].

При взаємодії хромованого желатину з наночастинками попередньо йонізованого нанокремнезему А-300 спостерігається поширення смуги Амід у А (рисунок 2.17, а) і довгохвильовий зсув



**Прмітка.** Крива 1 – хромований желатин, 2 – продукт взаємодії желатину з інгредієнтами композиції: *a* – нано- $\text{SiO}_2$ , *б* – Retanal RCN-40; *в* – нано- $\text{SiO}_2$  і Retanal RCN-40.

**Рисунок 2.17 – ІЧ-Фур'є спектри хромованого желатину та продуктів його взаємодії з інгредієнтами композиції**

с.п. Амід 1 та Амід 2 відповідно з  $1625\text{ см}^{-1}$   $1632\text{ см}^{-1}$  та з  $1521\text{ см}^{-1}$  до  $1530\text{ см}^{-1}$ , зсув максимуму інтенсивної с.п. з  $1056$  до  $1068\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням груп атомів  $Si-O-Si$  та  $Si-O^-$ . Це свідчить про взаємодію сіланольних груп нанокремнезему з групами основного характеру хромованого желатину, насамперед з аміногрупами білка.

В ІЧ-спектрі акрилової дисперсії Retanal RCN-40 проявляється досить сильна с.п.  $1032\text{ см}^{-1}$  і с.п.  $1170\text{ см}^{-1}$ , що зумовлені асиметричними і симетричними коливаннями зв'язку C-O-C. Для карбоксильної групи характерні с.п.  $1612$  зв'язку C=O і  $1250\text{ см}^{-1}$ , що відповідають валентним і деформаційним коливанням, а для групи OH характерна с.п.  $3248\text{ см}^{-1}$ .

Взаємодія хромованого желатину з акриловою дисперсією (рисунок 2.17, б) визначається наявністю в реагенті груп C-O-C, карбонільних та -ОН груп, які вступають у реакцію з амініними білковими групами і незв'язаними комплексами хрому (III), що відображають взаємодію акрилової емульсії та желатину.

Взаємодія функціональних груп желатину з нанокремнеземом А-300 і акриловою дисперсією відображається відповідними змінами в ІЧ спектрі (рисунок 2.17, в). Зокрема, зсувом і розширенням с.п. Амід А та Амід Б з  $3285\text{ см}^{-1}$  і  $3120\text{ см}^{-1}$  до  $3276\text{ см}^{-1}$  і  $3076\text{ см}^{-1}$ . Отже, результати ІЧ-спектроскопічного дослідження взаємодії нанокремнезему А-300, акрилової дисперсії Retanal RCN-40 з хромованим желатином указує на утворення в системі донорно-акцепторних, водневих різної сили та йонних зв'язків.

При розробленні технологій виготовлення еластичних шкір додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення проводиться за варіантами 1–3 (таблиця 2.39) у ємностях  $1\text{ дм}^3$  при їх обертанні у вертикальній площині зі швидкістю  $18\text{--}20\text{ хв}^{-1}$  за температури  $32\text{--}36\text{ }^\circ\text{C}$  протягом  $2,5\text{--}3,0$  год. Нанокремнезем А-300 використовується з жирувальною емульсією Trupol RA у

співвідношеннях 1 : 0,33–1 : 1. Процес завершується фіксацією інгредієнтів композиції на структурі напівфабрикату алюмокалієвим галуном при зниженні рН робочого розчину до 4,0–4,2. Наступні оброблення напівфабрикату проводиться за технологією [77]. Варіанти дослідної технології відрізнялись витратою нано- $SiO_2$ , зменшенням витрат акрилової дисперсії Retanal RCN-40 та диспергатора танідів Trupotan G за однакових витрат танідів екстракту квебрахо, які відповідали діючій технології.

Таблиця 2.39 – Витрати інгредієнтів подублювально-наповнювальної композиції

Інгредієнт композиції	Витрата, % маси напівфабрикату за варіантом технології			
	1	2	3	діючої
Високодисперсний оксид кремнію (IV) – нанокремнезем А-300	1	2	3	0
Жирувальний реагент Trupol RA	1	1	1	1
Акрилова дисперсія Retanal RCN-40	2	1	1	2
Диспергатор танідів Trupotan G	2	2	1	3
Екстракт квебрахо	6	6	6	6

Вплив складу подублювально-наповнювальної композиції на результати хімічного аналізу наведено в таблиці 2.40. Порівняно з варіантом діючої технології вміст голинної речовини зменшується зі збільшенням вмісту високодисперсного оксиду кремнію (IV). При цьому в напівфабрикаті зростає вміст дубильних речовин, що може свідчити про більш ефективну дифузію і зв'язування танідів з хромованим колагеном дерми.

За мінімальної витрати нанокремнезему А-300 спостерігається зростання пористості шкіряного напівфабрикату хромового дублення з температурою зварювання 113–115 °С (таблиця 2.41). При цьому



абсолютні значення пористості в пухких топографічних ділянках – полах підвищуються на 8–11 % порівняно з варіантом діючої технології. Поряд з цим відбувається збільшення товщини шкіряного матеріалу та його об'ємного виходу відповідно на 9–10 і 11,0–12,6 %.

Таблиця 2.40 – Хімічний склад шкіряного напівфабрикату

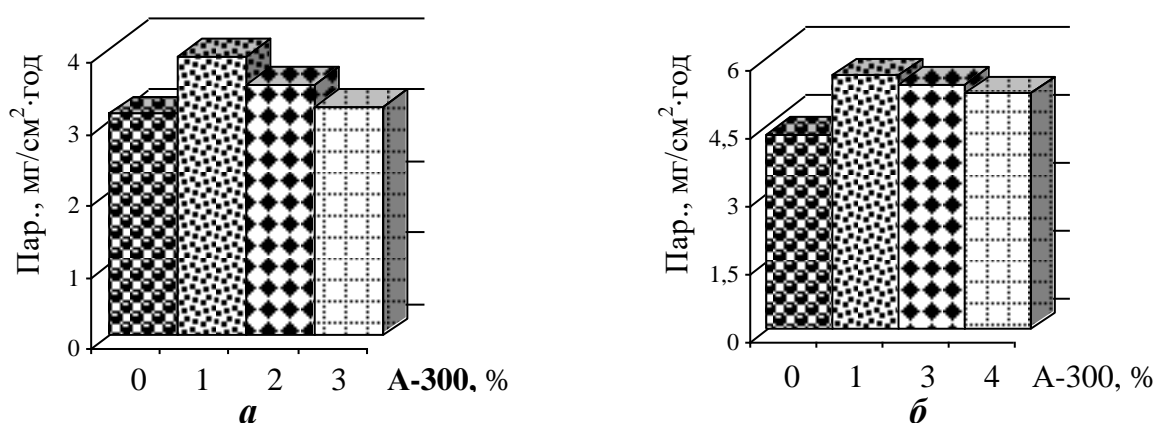
Показник	Варіант технології			
	1	2	3	діючої
Масова частка в перерахунку на абсолютно суху речовину, %:				
вологи	14,1	14,4	14,7	13,3
– голинної речовини	66,8	66,1	65,7	68,3
– золи	6,3	7,1	7,7	5,4
– оксиду хрому (III)	4,0	3,8	3,5	4,2
– РЕОР	9,5	9,6	9,9	9,3
– органічні зв'язані дубильні речовини	12,6	12,9	12,8	12,7

Таблиця 2.41 – Фізико-хімічні властивості напівфабрикату

Показник	Значення показника за варіантом технології			
	1	2	3	діючої
Температура зварювання напівфабрикату, °С	114	115	114	113
Товщина шкіри, мм	1,39	1,43	1,40	1,30
Об'ємний вихід шкіри, см <sup>3</sup> /100 г білка	227	240	235	213
Пористість зразків з ділянки поли, %	56,0	58,0	59,0	51,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	23,5	23,0	23,5	21,0
Відносне подовження при напруженні 9,81 МПа, %	31,0	32,0	33,0	25,0
Відносне подовження при розриві, %	64,5	64,5	63,0	59,0
Жорсткість шкіри, сН	29,0	27,0	28,0	36,0

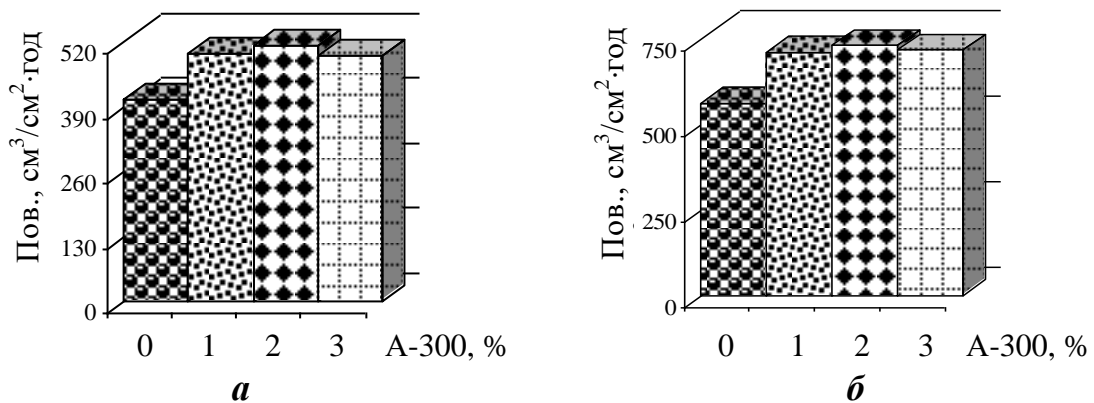
Характер залежності фізико-механічних показників шкіряного матеріалу, в основному, корелює зі змінами його фізичних характеристик при збільшенні вмісту нанокремнезему А-300 в напівфабрикаті. Підвищення міцності й відносного подовження шкіри при витраті нанокремнезему А-300 1,0 % порівняно з варіантом діючої технології можна пояснити глибокою міжмікрофібрилярною дифузією частинок високодисперсного оксиду кремнію (IV). Після видалення вологи під час сушильно-зволожувальних процесів елементи волокнистої структури шкіряного напівфабрикату залишаються в диспергованому мобільному стані з можливою їх орієнтацією при деформуванні. Однак, при максимальних витратах нанокремнезему А-300 спостерігається деяке зниження деформаційних характеристик шкіри. При цьому порівняно з варіантом діючої технології показник жорсткості наповненої шкіри зменшується на 24,0–30,0 %.

Характер залежностей гігієнічних властивостей зневодненого шкіряного напівфабрикату при збільшенні в ньому вмісту нанокремнезему А-300 (рисунки 2.18, 2.19) корелює зі зміною його пористості. При цьому показники паропроникності та



Примітка. Топографічні ділянки: *a* – чепрак; *b* – пола

Рисунок 2.18 – Залежність паропроникності шкіряного напівфабрикату від витрат нанокремнезему А-300



**Примітка.** Топографічні ділянки: *а* – чепрак; *б* – поля.

**Рисунок 2.19 – Залежність повітропроникності шкіряного напівфабрикату від витрат нанокремнезему А-300**

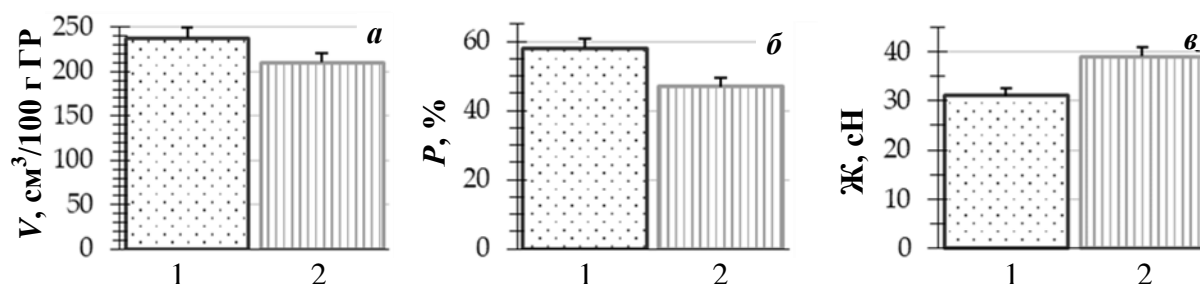
повітропроникності досягають максимального значення в топографічних ділянках чепрака та поли відповідно при витраті нанокремнезему А-300 1,0 і 2,0 %.

Такий характер залежностей паро- і повітропроникності від витрат нанокремнезему А-300 може бути обумовлений, як колоїдно-хімічними властивостями високодисперсного оксиду кремнію (IV), так і механізмом дифузії парів води та повітря через структуру шкіряного матеріалу. Якщо при проходженні парів води через товщу натурального матеріалу відбувається спочатку адсорбція молекул води на поверхні елементів модифікованої структури колагену дерми за участю його функціональних груп з наступною їх десорбцією, то у випадку повітропроникності механізм визначається, в основному, особливостями тільки пористої структури матеріалу. При збільшенні витрат нанокремнезему А-300 понад 2,0 % відбувається нерівномірне пошарове відкладання додублювально-наповнювальної композиції в структурі дерми – в більшій мірі в поверхневому сосочковому шарі дерми, що ускладнює подальшу дифузію інгредієнтів композиції в структуру напівфабрикату.

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей шкір хромового дублення за розробленою технологією додублювання-наповнювання зі зменшеною витратою імпортованих реагентів наведені в таблиці 2.42 і на рисунку 2.20.

Таблиця 2.42 – Фізико-механічні властивості шкіряного матеріалу, отриманого за технологією 1

Показник	Технологія	
	розроблена	діюча
Температура зварювання напівфабрикату, °С	113,0	112,4
Товщина шкіри, мм	1,35	1,29
Межа міцності при розтягуванні, МПа	28,5	27,0
Відносне подовження при напруженні 9,81 МПа, %	30,0	27,0
Відносне подовження при розриві, %	62,5	58,0



**Примітка 1.** Технологія: 1 – розроблена, 2 – діюча.

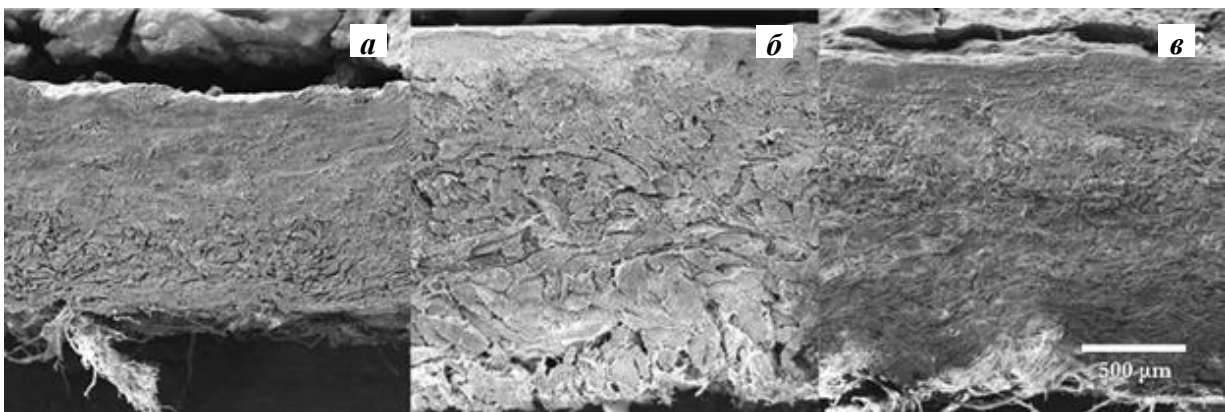
**Примітка 2.** Позначення: *a* – об’ємний вихід, *b* – пористість, *v* – жорсткість.

Рисунок 2.20 – Залежності властивостей шкіряного матеріалу від складу наповнювальної композиції

При застосуванні 1,0 % нанокремнезему А-300 і 5,0 % алюмокалієвого галуна за розробленою технологією [34] порівняно з діючою зменшуються витрати реагентів на, %: екстракту квебрахо – 16, дисперсії Trupotan G – 33, жирувального матеріалу Trupol RA – 16 без використання дисперсії Relugan D. Отриманий шкіряний напівфабрикат за фізико-механічними показниками в деякій мірі

переважає напівфабрикат, отриманими за діючою технологією (таблиця 2.42). При цьому одержаний еластичний матеріал має підвищені показники об'ємного виходу і пористості  $P$  відповідно на 13 і 11 % при зменшеній жорсткості на 8 % порівняно з діючою технологією (рисунок 2.20).

Наповнення шкіряного матеріалу нанокремнеземвмісною композицією супроводжується збільшенням його товщини аналогічно зразкам, отриманим за діючою технологією (рисунок 2.21), при більш однорідній волокнистій мікроструктурі дослідного зразка. Слід відзначити, що контрольний зразок характеризується більшими міжфібрилярними порами в результаті агломерації колагенових волокон у сушильно-зволожувальних процесах.

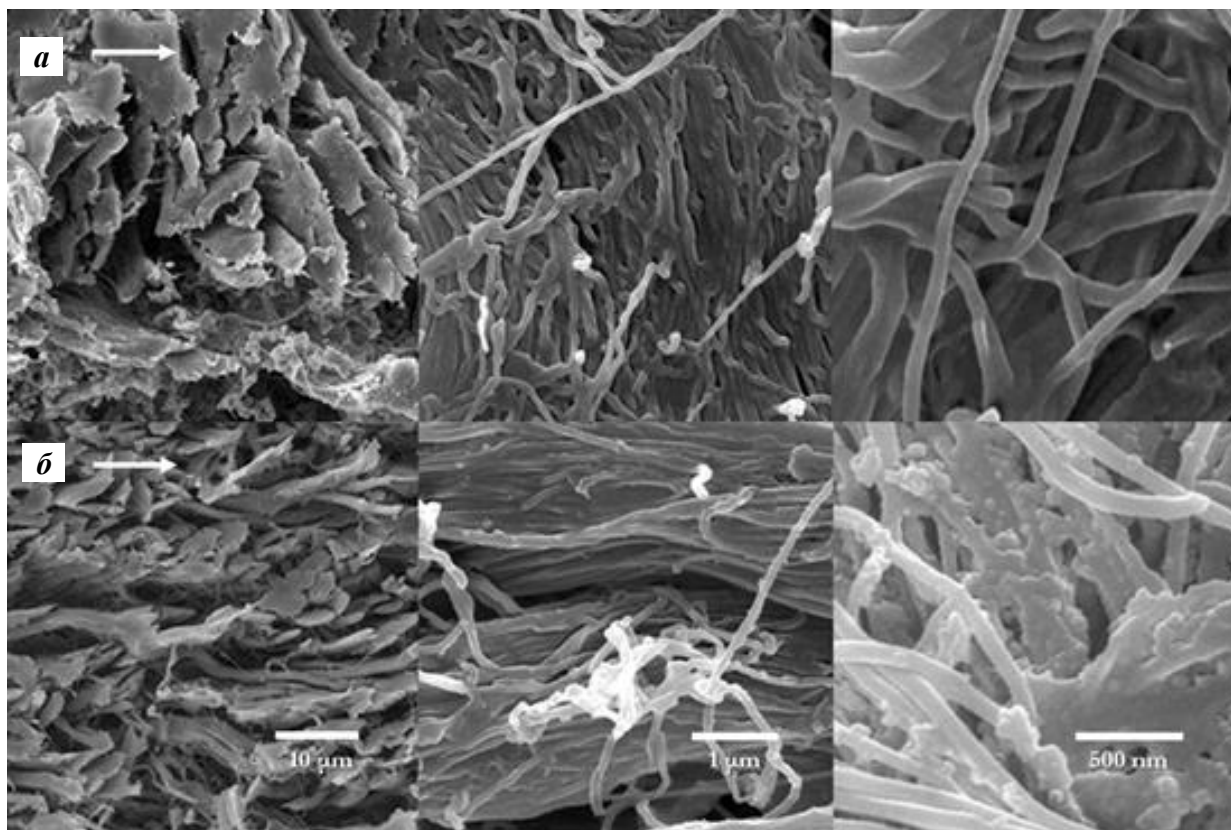


**Примітка.** Напівфабрикат хромового дублення: *a* – до наповнення; *б*, *в* – після наповнення відповідно за розробленою і діючою технологіями.

**Рисунок 2.21 – Мікрофотографії СЕМ (181 ×) поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату**

Зі збільшенням поперечного перерізу зразків добре проявляються великі міжфібрилярні пори у напівфабрикаті хромового дублення, які після технологічного оброблення нанокремнеземвмісною композицією суттєво зменшують свій об'єм (рисунок 2.22). При цьому спостерігається ефективно

дефібрильована волокниста структура напівфабрикату. Водночас ці зразки характеризуються більшою структурною однорідністю. Наночастинки кремнезему рівномірно розподіляється в об'ємі шкіряного напівфабрикату.



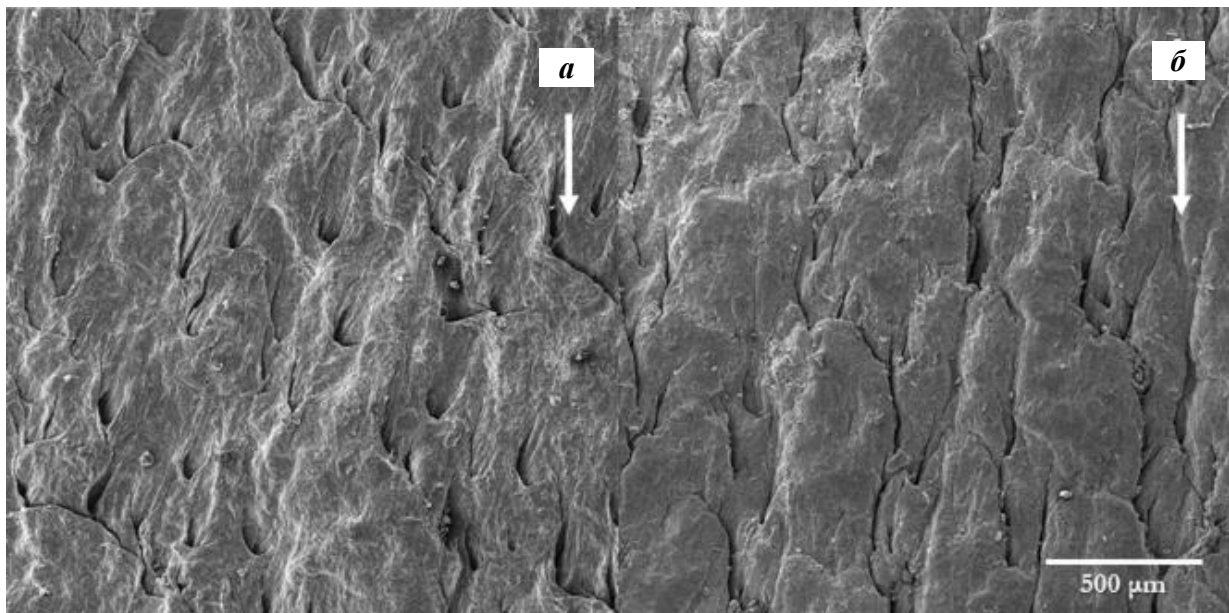
**Примітка 1.** Напівфабрикат: *a* – до наповнення, *б* – після наповнення за розробленою технологією.

**Примітка 2.** Збільшення: 7 220 ×, 90 300 ×, 120 000 × відповідно стовпці зліва, середній та праворуч.

**Рисунок 2.22 – Мікрофотографії СЕМ поперечного перерізу шкіряного напівфабрикату**

Цей ефект обумовлений легкою дифузією частинок оксиду кремнію (IV) у середній шар структури шкіряного напівфабрикату. При цьому частинки нанокремнезему разом з жирувальним матеріалом забезпечують також рівномірний розподіл інших інгредієнтів наповнювального складу в об'ємі мікроструктури матеріали

(рисунок 2.22 б). Після видалення води з наповненого шкіряного напівфабрикату під час сушильно-зволожувальних процедур частинки нанокремнезему в міжфібрилярному просторі разом із частинками жирувального матеріалу Tripol RA підвищують його еластичність, що забезпечує рухливість всієї волокнистої структури матеріалу. Разом з тим лицьова поверхня зразків характеризується наявністю чистих отворів (рисунок 2.23) від видалених коренів волосу без пошкоджень сосочкового шару.

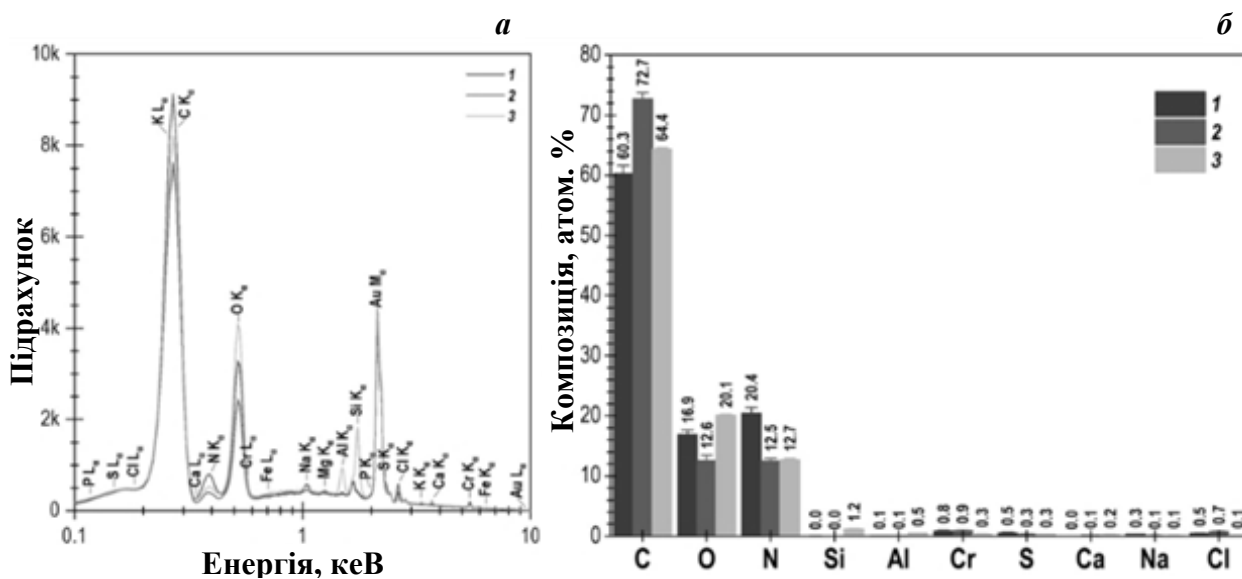


**Примітка.** Напівфабрикат: *a* – до наповнення, *б* – після наповнення за розробленою технологією.

**Рисунок 2.23 – Мікрофотографії СЕМ (181 ×) лицьової поверхні шкіряного напівфабрикату**

Зміни у елементному складі шкіряному напівфабрикату хромового дублення, наповненого нанокремнеземвмісної композицією за розробленою технологією, яка передбачає фіксацію інгредієнтів алюмокалієвим галуном, наведені на рисунку 2.24. Присутність нанокремнеземвмісної композиції у структурі

напівфабрикату виражена зміною атомного співвідношення між вуглецем, киснем і азотом, збільшенням у 5 раз вмісту алюмінію і на 3,2 % – кисню. Зниження вмісту *Cr* може бути пов'язано з активною взаємодією  $-OH$  груп модифікованих наночастинок кремнезему з незв'язаними чи односторонньо зв'язаними з колагеном сполуками хрому ( $-COO-Cr^{3+}$ ) та їх подальшим видаленням з структури шкіри при наступному промиванні.



**Примітка 1.** Напівфабрикат: 1 – хромового дублення, 2 і 3 – наповнений відповідно за діючою і розробленою технологіями.

**Примітка 2.** Збільшення 1810 ×, поле зору 200 мкм.

Рисунок 2.24 – Енерго-дисперсійний рентгенівський спектр наповненого напівфабрикату нанокремнеземвмісною композицією

Отже, високодисперсний оксид кремнію (IV) у йонізованому стані може бути використаний у додублювально-наповнювальній композиції для шкіряного напівфабрикату, як частковий замітник імпортованих інгредієнтів для поліпшення фізико-хімічних і гігієнічних характеристик еластичних шкіряних матеріалів. Застосування нанокремнезему А-300 рекомендованої композиції у процесі додублювання-наповнювання забезпечує підвищення пористості



шкіряного напівфабрикату і однорідності його властивостей за топографічними ділянками. Результати проведених досліджень свідчать про можливість використання йонізованого нанокремнезему А-300 для формування еластичних шкіряних матеріалів з підвищеним об'ємним виходом на 13 % порівняно з матеріалом отриманим за діючою технологією, що забезпечить економію витрат колагенвмісної сировини на одиницю площі шкіри. Встановлені умови ефективного використання нанокремнеземвмісної композиції для технології виготовлення еластичних шкір світлих кольорів.

При оптимізації технології подублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення з попередньою пластифікацією проведена оптимізація складу нанокремнеземвмісної композиції. Для комп'ютерної оптимізації складу такої композиції застосовується метод Харрінгтона на основі математичної моделі «склад-властивості напівфабрикату», отриманої за модифікованим методом Макліна-Андерсона при використанні напівфабрикату яловиці важкої хромового дублення після його віджимання і стругання на товщину 1,3–1,5 мм. При цьому з дубленого напівфабрикату вирізались зразки розміром 8×25 см за методом асиметричної бахроми [27] по дві смуги з обох боків хребтової лінії. Властивості складу наповнювальної композиції досліджувались при витраті її інгредієнтів 10 % маси струганого напівфабрикату на 10 скомплектованих партіях по 8 зразків.

При оптимізації складу трьохінгредієнтної наповнювальної композиції шкіряного напівфабрикату математична модель (1.1) набуває виду [78]:

$$\hat{y} = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3, \quad (2.1)$$

де  $\hat{y}$  – прогнозне значення технологічного показника;

$x_1$  – нанокремнезем А-300;

$x_2$  – Relugan D / Trupotan G у співвідношенні 2 / 3;

$x_3$  – екстракт квебрахо.

Ефективність впливу складу наповнювальної композиції на технологічні властивості шкіряного матеріалу оцінюється за наступними показниками:

$y_1$  – об’ємний вихід шкіряного матеріалу рівний об’єму, що містить 100 г колагену,  $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ;

$y_2$  – пористість зразків у припольній топографічній ділянці, %;

$y_3$  – жорсткість матеріалу, сН;

В подальшому для отримання математичної моделі, яка описувала б властивості композиції залежно від її складу, необхідно синтезувати план експерименту за критерієм D-оптимальності з накладеними обмеженнями на складові композиції. Після реалізації плану і оброблення отриманих експериментальних даних визначають коефіцієнти моделі та перевіряють її адекватність в контрольних точках з наступним використанням для оптимізації складу композиції за функцією бажаності.

Попередні дослідження [68] дозволили визначити межі зміни зазначених інгредієнтів у складі наповнювальної композиції, мас. частин (таблиця 2.43).

Таблиця 2.43 – Орієнтовний склад нанокремнеземвмісної композиції

Інгредієнт	Обмеження інгредієнтів композиції	
	$\alpha_i$	$\beta_i$
$x_1$	0	0,25
$x_2$	0,14	0,42
$x_3$	0,22	0,5

Для отримання коефіцієнтів моделі (2.1) за визначеними теоретичними точками-кандидатами (таблиця 2.44) згідно алгоритму Макліна-Андерсена на основі максимального віддалення від центра плану і одна від одної<sup>3</sup> [79] та розробленою багатопотоковою

<sup>3</sup> Без врахування виду моделі.

програмою синтезуємо план експерименту. Для цього за критерієм  $D$ -оптимальності вибираємо з  $N$  теоретичних точок кращі  $n$  експериментальні точки плану.

Таблиця 2.44 – Теоретичні й експериментальні точки плану

Інгредієнт	Точки синтезованого плану															
	1	2	3	4	5	6	7	8*	9*	10*	11*	12*	13	14*	15	16*
$x_1$	0,2	0,2	0	0,3	0	0,3	0,2	0,25	0,1	0,1	0,25	0	0,15	0,3	0,15	0,1667
$x_2$	0,2	0,5	0,4	0,4	0,5	0,2	0,35	0,2	0,3	0,5	0,45	0,45	0,4	0,3	0,35	0,3667
$x_3$	0,6	0,3	0,6	0,3	0,5	0,5	0,45	0,55	0,6	0,4	0,3	0,55	0,45	0,4	0,5	0,4667

**Примітка.** Експериментальні точки\* синтезованого плану, отримуються відсіюванням точок-кандидатів за критерієм  $D$ -оптимальності.

З метою визначення експериментальних точок плану перебираються усі можливі комбінації з  $N$  по  $n$  точок в кількості

$\tilde{n}_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$  і розраховуються комбінації, в яких визначник

$$\det|D| \rightarrow \min, \quad (2.2)$$

де  $D = (F^T F)^{-1}$  – дисперсійна матриця поточного плану<sup>4</sup>;

$F$  – матриця плану експерименту  $X$ , узагальнена<sup>5</sup> видом моделі  $\bar{f}^0(\bar{x})$  розміру  $n \times l$ ;

$l$  – кількість коефіцієнтів моделі.

$T$  – операція транспонування матриці.

Пошук коефіцієнтів моделі (2.1) здійснюється за синтезованим оптимальним планом експерименту (таблиця 2.44) в обмеженій ділянці (таблиця 2.43) з урахуванням умови (1.2).

<sup>4</sup> Визначник  $\det|I| \rightarrow \max$  інформаційної матриці  $I = F^T \cdot F$ .

<sup>5</sup> Побудована відповідно до виду моделі  $\bar{f}^T(\bar{x})$ .

Отже із 16 теоретичних точок, отриманих за методом Макліна-Андерсена і критерієм  $D$ -оптимальності, відбирається сім експериментальних точок для подальших досліджень.

Отримані експериментальні результати впливу складу наповнювальної нанокремнеземвмісної композиції за планом таблиці 2.44 на властивості шкіряного матеріалу наведені в таблиці 2.45.

Таблиця 2.45 – Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу

Технологічний показник	Експериментальна точка						
	1 (8 <sup>*</sup> )	2 (9 <sup>*</sup> )	3 (10 <sup>*</sup> )	4 (11 <sup>*</sup> )	5 (12 <sup>*</sup> )	6 (14 <sup>*</sup> )	7 (16 <sup>*</sup> )
$y_1$	237	243	227	215	203	219	238
$y_2$	54	60	49	46	42	41	56
$y_3$	28	31	39	33	36	32	23

Коефіцієнти математичної моделі (2.1) визначені за МНК у матричній формі перевірені за критерієм Стюдента (1.11). Для перевірки адекватності математичної моделі додатково реалізовано по два паралельних досліди у трьох довільно вибраних контрольних точках (таблиця 2.46).

Таблиця 2.46 – Фізико-хімічні властивості наповненого шкіряного матеріалу в контрольних точках

Контрольна точка	Склад композиції			Технологічний показник					
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y_1$		$y_2$		$y_3$	
1	0,09	0,455	0,455	227	226	52	51	30	31
2	0,135	0,41	0,455	234	234	55	56	24	26
3	0,18	0,365	0,455	237	239	55	54	23	23

На основі експериментальних і контрольних даних (таблиці 2.45 і 2.46) з використанням ЕОМ, отримано нелінійну математичну модель з трьох поліноміальних залежностей (2.3) технологічних

властивостей шкіряного матеріалу від складу наповнювальної нанокремнеземвмісної композиції:

$$\begin{cases} \hat{y}_1 = -111.8828211 x_1 + 323.0428301 x_2 + 344.450159 x_3 - 372.0384108 x_1 x_2 + \\ \quad + 1.109933603 x_1 x_3 - 532.5933776 x_2 x_3 + 3198.150111 x_1 x_2 x_3; \\ \hat{y}_2 = -463.49878 x_1 - 11.12395548 x_2 + 63.98313724 x_3 + 888.5407893 x_1 x_2 + \\ \quad + 701.6063908 x_1 x_3 + 47.73759388 x_1 x_2 - 336.0106514 x_1 x_2 x_3; \\ \hat{y}_3 = 899.6635109 x_1 + 443.9397886 x_2 + 265.4472965 x_3 - 2493.618612 x_1 x_2 - \\ \quad - 1984.054048 x_1 x_3 + 1251.59158 x_2 x_3 + 3762.312302 x_1 x_2 x_3. \end{cases} \quad (2.3)$$

Результати перевірки адекватності математичної моделі «склад наповнювальної композиції – властивості шкіряного матеріалу» у контрольних точках наведено в таблиці 2.47.

Таблиця 2.47 – Результати перевірки адекватності моделі

$y_{ij}$	$\hat{y}_i$	$\zeta$	$\bar{y}_i$	$ \bar{y}_i - \hat{y}_i $	$t_p$	Адекватність <sup>6</sup>
$y_{11}$	227.8	0.57	226.5	1.28	2.24	1
$y_{12}$	234.7	0.85	234.0	0.73	1.18	1
$y_{13}$	237.3	0.98	238.0	0.70	1.09	1
$y_{21}$	51.1	0.57	51.5	0.43	0.96	1
$y_{22}$	54.7	0.85	55.5	0.80	1.67	1
$y_{23}$	55.4	0.98	54.5	0.85	1.70	1
$y_{31}$	31.4	0.57	30.5	0.87	1.5	1
$y_{32}$	25.6	0.85	25.0	0.62	1.00	1
$y_{33}$	23.0	0.98	23.0	0.04	0.07	1

**Примітка.** Індекс  $i$  – технологічного показника,  $j$  – контрольної точки.

Отже, з таблиці 2.47 видно, що отримана математична модель складу наповнювальної нанокремнеземвмісної композиції адекватно описує властивості шкіряного матеріалу.

Отримані регресійні рівняння математичної моделі використані для багатокритеріального пошуку оптимального складу

<sup>6</sup> Модель у контрольній точці є адекватною – 1, неадекватною – 0.

наповнювальної композиції за допомогою узагальненої функції бажаності, що складена за отриманими рівняннями математичної моделі в  $x$ -координатах при обмеженнях на вихідні змінні, які відповідають найгіршому і найкращому значенням:  $y_1$  – 230 і 243,  $y_2$  – 55 і 60,  $y_3$  – 30 і 23. За методом сканування [80] з кроком 0.01 отримано оптимальний склад композиції, мас. частин:  $x_1 = 0,165$ ,  $x_2 = 0,34$ ,  $x_3 = 0,495$ . При цьому вихідні змінні набувають значень:  $y_1 = 240,27 \text{ см}^3/100 \text{ г ГР}$ ,  $y_2 = 57,27 \%$ ,  $y_3 = 22,68 \text{ сН}$  при функції бажаності  $D_f = 0,6706216$ .

Отже, визначено оптимальний склад наповнювальної нанокремнеземвмісної композиції для виготовлення еластичних шкір, мас. %: нанокремнезем А-300 – 16,5; продукт конденсації на основі меламіну – Relugan D і диспергатор танідів на основі фенольних сполук – Trupotan G у співвідношенні 2 : 3 – 34, з яких Relugan D – 13,6, Trupotan G – 20,4; екстракт квебрахо – 49,5. При цьому забезпечується отримання шкіряного матеріалу з необхідним комплексом споживних і технологічних властивостей.

Для оптимізації процесу наповнювання напівфабрикату хромового дублення при виготовленні еластичних шкіряних матеріалів безтанідного дублення, на відміну від оптимізації складу нанокремнеземвмісної композиції, на стадії отримання математичної моделі «технологія-властивості напівфабрикату» використаний ЦКРП другого порядку. Ефективність впливу витрат наповнювальних реагентів на фізико-хімічні властивості шкіряного матеріалу досліджено з використанням напівфабрикату яловиці важкої хромового дублення після його стругання на товщину 1,5–1,6 мм.

При оптимізації технології досліджується вплив на властивості шкіри трьох реагентів [38], % від маси напівфабрикату:

$x_1$  – нанокремнезем А-300;

$x_2$  – акриловий полімер Retanal RCN-40;

$x_3$  – жирувальний реагент Trupol RA.

При цьому ефективність їх впливу на фізико-хімічні властивості шкіри оцінюється за наступними показниками:

$y_1$  – відносне подовження шкіри при напруженні 9,81 МПа, %;

$y_2$  – жорсткість матеріалу на ПЖУ-12м, сН;

$y_3$  – об'ємний вихід шкіряного матеріалу, %.

Для отримання математичної моделі процесу наповнювання-жирування шкіряного напівфабрикату встановлюється нульовий рівень вибраних реагентів та їх інтервал варіювання (таблиця 2.48).

Таблиця 2.48 – Параметри плану експерименту

Найменування	Значення реагентів		
	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Нульовий рівень	2.0	6.0	7.0
Інтервал варіювання	1.0	1.5	1.5

План експерименту в кодованих і натуральних значеннях наведено в таблиці 2.49.

Таблиця 2.49 – План експерименту

Номер*	Фактори, що впливають на процес в значеннях					
	кодованих			натуральних, % маси напівфабрикату		
	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	2	3	4	5	6	7
1	-1	-1	-1	1.0	4.5	5.5
2	-1	-1	1	1.0	4.5	8.5
3	-1	1	-1	1.0	7.5	5.5
4	-1	1	1	1.0	7.5	8.5
5	1	-1	-1	3.0	4.5	5.5
6	1	-1	1	3.0	4.5	8.5
7	1	1	-1	3.0	7.5	5.5
8	1	1	1	3.0	7.5	8.5

Продовження таблиці 2.49

1	2	3	4	5	6	7
9	0	0	-1,682	2.0	6.0	4.477
10	0	0	1,682	2.0	6.0	9.523
11	0	-1,682	0	2.0	3.477	7,0
12	0	1,682	0	2.0	8.523	7,0
13	-1,682	0	0	0.318	6.0	7,0
14	1,682	0	0	3.682	6.0	7,0
15	0	0	0	2.0	6.0	7,0
16	0	0	0	2.0	6.0	7,0
17	0	0	0	2.0	6.0	7,0
18	0	0	0	2.0	6.0	7,0
19	0	0	0	2.0	6.0	7,0
20	0	0	0	2.0	6.0	7,0

**Примітка 1.** \* – експериментальної точки.

**Примітка 2.** Перехід від кодованих факторів  $x_i$  до технологічних їх значень  $X_i$  здійснюється за формулою (1.9).

За ЦКРП (таблиця 2.49) реалізовані варіанти процесу наповнювання-жирування напівфабрикату хромового дублення з відповідною витратою реагентів у 20 експериментальних точках. Отримані значення фізико-хімічних властивостей зразків шкіряного матеріалу наведено в таблиці 2.50.

Таблиця 2.50 – Результати наповнювання-жирування напівфабрикату хромового дублення

$y_i$	Експериментальна точка									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$y_1$	21	25	22	28	24	30	26	32	25	36
$y_2$	38	35	36	34	31	29	28	29	34	28
$y_3$	52	54	55	57	56	63	58	65	55	68
	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
$y_1$	30	27	25	29	32	33	30	31	32	30
$y_2$	27	30	37	30	26	26	28	27	27	29
$y_3$	57	59	57	67	64	66	62	63	64	63



Для знаходження коефіцієнтів моделі (1.8) використовується МНК у матричній формі (1.4). Похибка експерименту  $s_{експ}^2$  розраховується з використанням експериментальних точок центру плану за формулою (1.11).

Отримана математична модель (2.4) адекватно описує процес наповнення-жирування шкіряного напівфабрикату хромового дублення.

$$\begin{cases} \hat{y}_1 = 31.4168 + 1.665103 x_1 + 2.966698 x_3 - 2.064488 x_1^2 - 1.533022 x_2^2 - \\ \quad - 0.8244048 x_3^2 \\ \hat{y}_2 = 27.12461 - 2.767355 x_1 - 1.178471 x_3 + 2.510504 x_1^2 + 0.7389672 x_2^2 + \\ \quad + 1.624738 x_3^2 \\ \hat{y}_3 = 63.76022 + 2.99015 x_1 + 0.9791284 x_2 + 2.919794 x_3 - 1.183591 x_1^2 - \\ \quad - 2.60082 x_2^2 - 1.360741 x_3^2. \end{cases} \quad (2.4)$$

Використовуючи отриману математичну модель (2.4) і формули функції бажаності (1.14)–(1.17) за методом сканування координатного поля у межах  $-1,68; +1,68$  знаходимо оптимальні значення виконання процесу наповнювання-жирування шкіряного напівфабрикату хромового дублення (таблиця 2.51).

Таблиця 2.51 – Результат оптимізації процесу за методом сканування

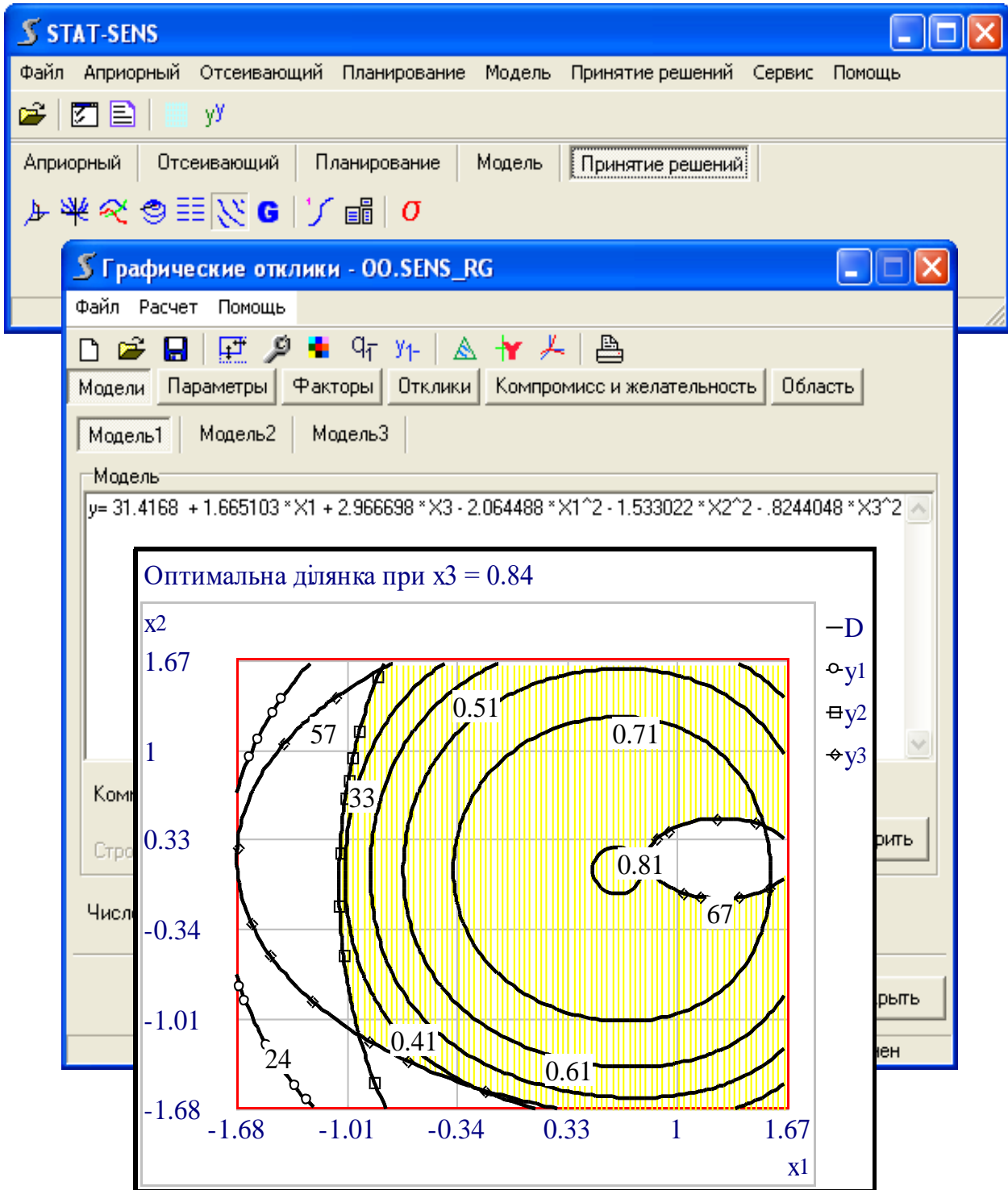
i	Координати точки оптимума		Вхідні параметри оптимізації		Оптимальне значення $y_i$
	$x_i$	$X_i$	$y_i^{гірше}$	$y_i^{краще}$	
1	0.6399984	2.6399984	24	33	33.53185
2	$9.999872 \cdot 10^{-2}$	6.14999808	33	27	26.54569
3	0.8399982	8.2599973	57	67	66.7535
Функція бажаності 0.8119443					

**Примітка.** Кількість розрахунків значень функції бажаності 37933056.

Для визначення витрат наповнювально-жирувальних реагентів знаходимо оптимальну ділянку виконання технологічного процесу. Для цього спочатку визначається компромісна ділянка процесу, тобто всі можливі значення реагентів при яких одночасно фізико-хімічні показники будуть набувати значень в заданих інтервалах (таблиця 2.51). Оптимальні значення вибраних факторів реалізації процесу розташовуються у компромісній ділянці, в якій ізолінії функції бажаності відповідають максимальним значенням показників якості шкіряного матеріалу, (рисунки 2.25, 2.26). При цьому рухаючись в сторону збільшення функції бажаності значення фізико-хімічних показників якості матеріалу підвищуються. Слід зауважити, що побудова оптимальної ділянки виконана в програмі STAT-SENS [81]. Як видно з наведених рисунків інтервали зміни оптимальних значень факторів знаходяться в межах кодованих даних:  $x_1 = 0.5-0.7$ ,  $x_2 = 0-0.2$ ,  $x_3 = 0.8-0.9$ .

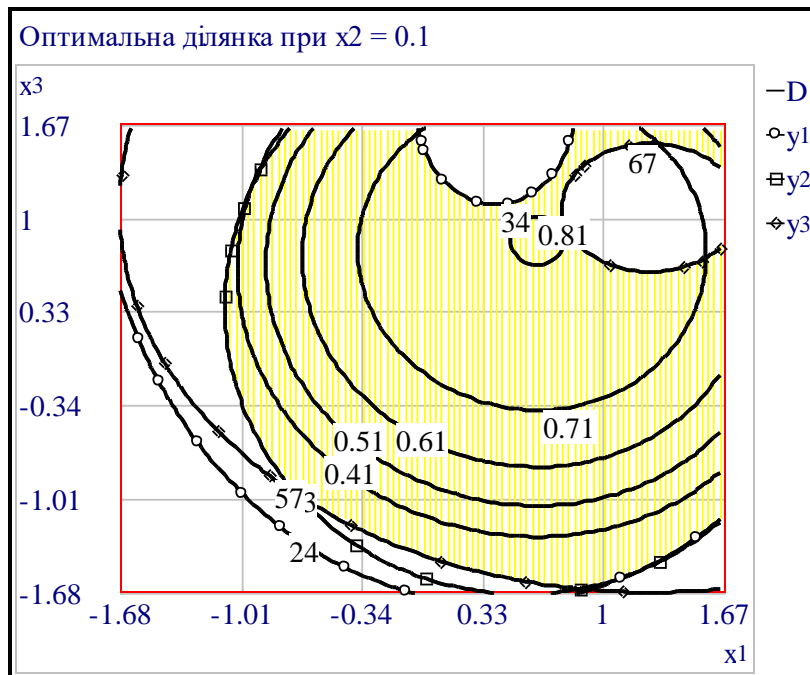
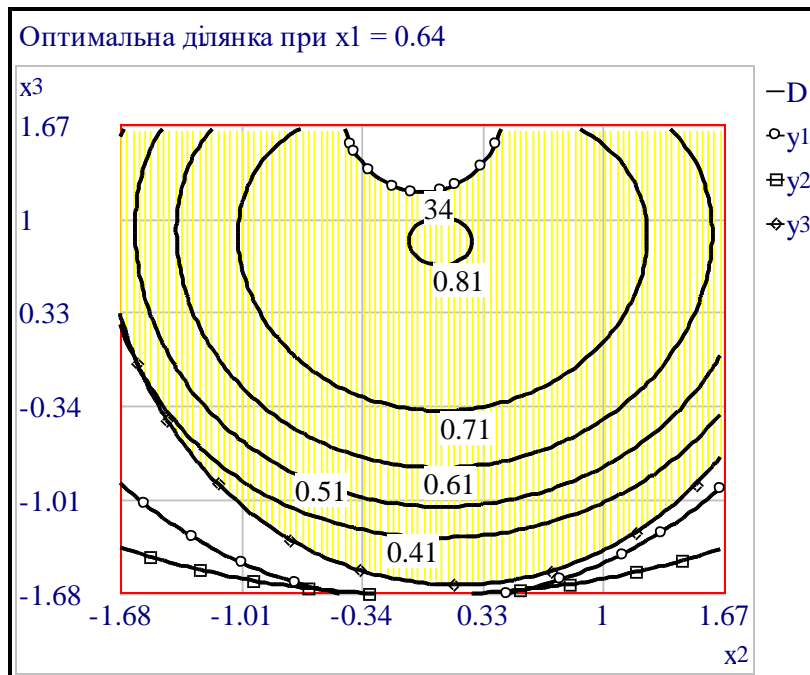
Таким чином, оптимізований процес наповнювання-жирування напівфабрикату хромового дублення при формуванні шкір безтанідного дублення з використанням плану ексеримента «технологія-властивості». При цьому витрати хімічних реагентів для наповнювання-жирування напівфабрикату складають, % маси струганого напівфабрикату: нанокремнезему А-300 2,5–2,7; акрилового полімеру Retanal RCN-40 6,0–6,3; жирувального реагенту Tgrorl RA 8,2–8,35. Фізико-хімічні властивості отриманого напівфабрикату набувають значень: відносне подовження при напруженні 10 МПа 33.3–33.7 %, жорсткість шкіри 26.3–26.7 сН, формування об'ємного виходу, % 66.5–66.8.

Промислова апробація розроблених технологій додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення проведена в умовах дослідного цеху ПрАТ «Чинбар» з використанням мокросолоної сировини ВРХ – бичка, оптимізованого складу нанокремнеземвмісної композиції та наступним



**Примітка.** Знайдені координати оптимальної ділянки  $x_1, x_2$  при  $x_3 = 0.84$ .

Рисунок 2.25 – Побудова оптимальної ділянки процесу наповнювання-жирування напівфабрикату хромового дублення

*a**б*

**Примітка.** Знайдені оптимальні ділянки в координатах: *a* –  $x_10x_3$ ; *б* –  $x_20x_3$ .

**Рисунок 2.26 – Оптимальна ділянка проведення процесу наповнювання-жирування шкіряного напівфабрикату**

оздоблюванням напівфабрикату. Шкіряна сировина мокросоленого консервування до процесів додублювання-наповнювання готується за діючою технологією виробництва еластичних шкір, яка включала регенерацію її водного балансу, зневолошування і зоління, знезолування-м'якшення, кислотно-сольове пікелювання, дублення сполуками хрому (III), віджимання напівфабрикату та його стругання на задану товщину. Ці процеси проведені у промисловому барабані фірми Olcina (Іспанія). Наступні додублювально-наповнювальні процеси виконуються у дослідному цеху використанням барабана фірми Doze (Німеччина) об'ємом 0,39 м<sup>3</sup>.

За розробленою технологією з попередньою пластифікацією напівфабрикату хромового дублення [82, 83] і використанням нанокремнезему А-300 зразки після нейтралізації за існуючою технологією обробляли біокаталітичним модифікатором за температури 75 °С протягом 7–9 хв і РК 0,8 при обертанні барабана зі швидкістю 7–8 хв<sup>-1</sup>. Для додублювання-наповнювання напівфабрикату температура розчину знижується до 53–55 °С. Процес виконується за РК 1,3, рН 6,3–6,5. При цьому нанокремнезем А-300 додається у суміші з жирувальною емульсією Tgrupol RA при співвідношенні 1:0,5. Основна маса жирувального реагенту додається разом із екстрактом квебрахо. Оброблення зразків напівфабрикату завершується фіксацією реагентів у його структурі алюмокалієвим галуном і промиванням при зниженні рН робочого розчину до 4,0–4,2 з наступним промиванням протягом 10 хв. Витрати реагентів при реалізації розроблених технологій наведені в таблиці 2.52.

Безтанідна технологія додублювання-наповнювання напівфабрикату хромового дублення [83] відрізняється від технології попередньої пластифікації з використанням БКМ-3 заміною екстракту квебрахо дисперсією Retanal RCN-40 та дещо більшими витратами нанокремнезему А-300 і жирувального реагенту Tgrupol RA.

Таблиця 2.52 – Технології додублювання-наповнювання хромового напівфабрикату ВРХ

Процес	Реагент <sup>7</sup>	Витрата, мас. %, за технологією		Тривалість, хв	Температура, °С*
		новою*	діючою		
Промивання	Вода	200		10–15	32–36
Нейтралізація	Вода	120		10–15	32–36
	Форміат натрію	1			
	Бікарбонат натрію	1		60	
рН відпрацьованого розчину 5,8–6,0					
Промивання	Вода	200		10–15	75 / 55
Додублювання-наповнювання	Вода	80	120–130	110–140	75 / 55
	Реагент БКМ-3	0,2 / –	–	9–10	
	Вода	до 130	–		53–55
	Нанокремнезем А-300	1,6 / 2,5			
	Емульсія жиру Tripol RA	0,8/1,25		10	
	Наповнювач Relugan D	1,4 / –	2,0		
	Диспергатор Tripotan G	2,0 / –	3,0	50–60	
	Дисперсія Retanal RCN-40	– / 6,0	–		
	Екстракт квебрахо	5,0 / –	6,0	40–60	
Емульсія жиру Tripol DL	5,2 / 7,0	7,0			
Фіксація	Алюмокалієвий галун	0,4–0,5	–		53–55
	Форміат натрію	0,3–0,4	–		
	Мурашина кислота		0,4	25–30	
Промивання	Вода	200–250		10–15	20–25

**Приміка.** \* В чисельнику і знаменнику наведені витрати реагентів відповідно для технологій з БКМ-3 і безтанідного додублювання.

Оздоблювальні процеси і операції отриманого напівфабрикату до готового матеріалу проводяться з використанням реагентів композиції BASF (Німеччина) за технологією наведеною в таблиці 2.53.

<sup>7)</sup> Усі реагенти у роботі дозували в розрахунку на активну речовину.

Таблиця 2.53 – Технологія оздоблювальних процесів і операцій

П.ч. <sup>8</sup>	Процес, операція	Склад композиції, мас. %, її витрати та режим оброблення
1	2	3
1	Нанесення ґрунту	<p>Пігментний концентрат Lepton Farben N чорно-фіолетовий чи білий – 100 Lepton Filler K – 80 Lepton Wachs A – 30 Вода – 270 Corial Binder DN – 150 Corial Binder OT – 180</p> <p>Розпилювальний агрегат для покривного фарбування. Ґрунт наносять у 2 проходи з витратою 60–70 г/м<sup>2</sup></p>
2	Пресування	Гідравлічний прес з гладкою або пилоподібною плитою чи валковий прохідний прес. Температура 65±5 °С; тиск для гідравлічного пресу 15±1 МПа, для прохідного валкового пресу 3±1 МПа
3	Нанесення покривної фарби	<p>Пігментний концентрат Лептон N – 100 Lepton Wachs A – 30 Lepton Filler K – 80 Вода – 340 Corial Binder OT – 120 Lepton Binder LF – 100</p> <p>Розпилювальний агрегат для покривного фарбування. Композицію наносити в 2 проходи для шкір темних забарвлень і в 3 проходи для світлих кольорів за витрат фарби 60–90 г/м<sup>2</sup></p>
4	Вібраційно-втягувальне оброблення	Проводять на прохідній витягальній машині по всій площі. Швидкість транспортування напівфабрикату 16–26 см /сек, глибина заходу кілків машини – 7 мм.

<sup>8)</sup> Поточне число.

1	2	3
5	Нанесення першого закріплення	Corial EM Finish ES – 100
		Вода – 100
		Розпилювальний агрегат. Закріплювальний склад наноситься за 1 прохід з витратою 40–45 г/м <sup>2</sup>
6	Пресування	Гідравлічний прес з гладкою плитою або валковий прохідний прес. Температура – 70±5 °С. Тиск: для гідравлічного пресу 10±1 МПа, для прохідного валкового пресу 3±1 МПа. Допускається заключне пресування після другого закріплення
7	Нанесення другого закріплення	Corial EM Finish ES – 100
		Вода – 100
		Розпилювальний агрегат. Закріплювальний склад наноситься за 1 прохід з витратою 45±5 г/м <sup>2</sup>
8	Обрізування	Бахрома і непридатні крайові ділянки обрізуються електроножицями
9	Вимірювання площі	Площу вимірюють на прохідних машинах

Розроблена технологія з попередньою пластифікацією забезпечує скорочення витрат імпортованих матеріалів на 20 %. Як свідчать отримані дані (таблиця 2.54), шкіри за розробленою технологією, мають меншу жорсткість і більше відносне подовження при напруженні 9,81 МПа відповідно на 33 і 77 % порівняно з діючою технологією. При цьому досягається вищий об'ємний вихід шкіри.

Деяке зменшення товщини покривної полівки порівняно з промисловою технологією зумовлено дещо більшою всмоктувальною здатністю лицьового шару шкіряного напівфабрикату внаслідок зниження щільності його структури, одержаного за розробленою технологією. У зв'язку з цим спостерігається підвищення адгезії



покриття отриманого матеріалу як у сухому, так і мокрому стані, що викликано ефективнішою взаємодією інгредієнтів ґрунту з модифікованим нанокремнеземом А-300 колагеном дерми. Особливо це стосується адгезії покриття у мокрому стані, яка на 28 % є вищою порівняно зі зразками, отриманими за діючою технологією. Зростання стійкості покриття до мокрого тертя, в першу чергу, зумовлено підвищенням його пружно-пластичних властивостей. У зв'язку зі зменшенням товщини покривної плівки і меншим рівнем внутрішніх напружень зростає на 24 % опір покриття до багаторазового вигинання.

Таблиця 2.54 – Фізико-механічні властивості шкір, отриманих за технологією з попередньою пластифікацією

Показник	Технологія	
	з БКМ-3	діюча
Температура зварювання напівфабрикату, °С	113,0	111,0
Об'ємний вихід шкіри, см <sup>3</sup> /100 г ГР	239,0	227,0
Пористість зразків, %	55,0	49,0
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·год	249,0	237,0
Межа міцності при розтягуванні, МПа	22,5	21,3
Відносне подовження при напруженні 9,81 МПа, %	37,3	21,0
Відносне подовження при розриві, %	60,0	57,0
Жорсткість шкіряного напівфабрикату, сН	21,0	28,0
Маса покривної плівки, г/м <sup>2</sup>	70,4	72,9
Адгезія покриття, Н/м, до сухої шкіри	436	344
– до мокрої шкіри	352	275
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	330	300
– до багаторазового вигинання, тис. вигинів	33,0	24,0
Вихід шкіри, %	105,1	100,0

Введення в шкіряний напівфабрикат нанокремнезему після попередньої пластифікації його структури біокаталітичним

модифікатором сприяє збільшенню виходу площі матеріалу на 5,1 % порівняно з діючою технологією. Цей ефект може бути обумовлений вищим ступенем орієнтації елементів волокнистої структури шкіряного матеріалу завдяки попередній його пластифікації та наступної фіксації при термомеханічному обробленні на розвідній машині.

Разом з цим дифузія ґрунту в попередньо пластифікований ферментним обробленням шкіряний напівфабрикат сприяє формуванню дещо меншої товщини покривної плівки і, відповідно, зростанню її адгезії до сухої і мокрої шкіри та опору покриття до багаторазового вигинання. Високоеластичність отриманого шкіряного матеріалу зумовлена комплексом високих пружно-пластичних властивостей як шкіряного напівфабрикату, так і покриття.

Повна заміна екстракту квебрахо акриловою дисперсією Retanal RCN-40 в композиції з нанокремнеземом А-300 супроводжується збільшенням вмісту жирувального реагенту в матеріалі порівняно з діючою технологією на 8–17 % (таблиця 2.55) [84]. При цьому щільніша периферійна ділянка містить більше пластифікуючої речовини на 18,7 %.

Аналіз фізико-механічних властивостей наповнених шкір безтанідного наповнення свідчить про те, що за комплексом пружно-пластичних характеристик, у тому числі й за міцністю лицьового шару, зразки, отримані за дослідною технологією перевищують контрольні. Особливо це стосується більших значень деформаційних показників. При чому цей ефект помітніше виявляється у ділянці поли. Зменшення різниці між показниками поли і чепрака свідчить про підвищення рівномірності розподілу компонентів додублювально-наповнювальної композиції в об'ємі шкіри та підвищення її однорідності структури і властивостей за топографічними ділянками. Підвищені еластичні властивості шкір, наповнених нанокремнеземакриловою композицією, за розробленою

технологією сприяють більшому виходу площі шкіри порівняно з виготовленими за діючою технологією.

Таблиця 2.55 – Фізико-хімічні властивості шкір світлих кольорів

Показник	Топографічна ділянка	
	чепрак	пола
Масова частка, %: вологи	12.8 / 13.0	13.1 / 13.6
– золи	9.5 / 5.1	9.7 / 5.6
– оксиду хрому (III)	3.6 / 3.8	3.8 / 4.1
– оксид кремнію (IV)	3.2 / –	3.9 / –
– РЕОР	8.0 / 7.4	9.5 / 8.1
Межа міцності при розтягуванні, МПа	20.4 / 19.0	17.0 / 15.2
Межа міцності лицьового шару, МПа	19.8 / 17.4	17.0 / 14.0
Відносне подовження при напруженні 9,81 МПа, %	32.0 / 27.8	38.0 / 33.0
Відносне подовження при розриві, %	58.0 / 55.0	64.0 / 60.0
Жорсткість шкіри, сН	26.0 / 30.0	24.0 / 27.0
Вихід площі, %	103.7 / 100.0	

**Примітка.** Наведені значення показників до і після похилої лінії належать дослідним і контрольним зразкам.

Підвищена витрата покривної фарби на 33 % при формуванні покриття на шкіряному напівфабрикаті, подубленому-наповненому без використання танідів (таблиця 2.56), зумовлює деяке підвищення товщини покриття, але це практично не змінює фізико-механічні властивості покривної плівки. При цьому адгезійні показники покривної плівки, що характеризують її зв'язок з дермою шкіри забезпечуються, в основному, складом ґрунту.

Розроблена технологія подублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату хромового дублення з використанням нанокремнезему А-300 і попередньою пластифікацією дубленого напівфабрикату дає можливість суттєво скоротити витрати дефіцитних імпортованих реагентів, а також повністю замінити таніди.

Таблиця 2.56 – Фізико-механічні властивості покриття шкір  
світлих кольорів

Показник	Технологія	
	безтанідна	діюча
Маса покривної плівки, г/м <sup>2</sup>	80,26	73,7
Адгезія покриття, Н/м, до сухої шкіри	405	330
– до мокрої шкіри	325	260
Стійкість покриття до мокрого тертя, оберти	320	310
– до багаторазового вигинання, тис. вигинів	19,5	18,5

Використання біокаталітичного модифікатора у технології з попередньою пластифікацією напівфабрикату дало можливість скоротити витрати імпортованих реагентів на 20 % при підвищенні пружно-пластичних показників шкіряного матеріалу, зокрема розривного подовження до 77 %. При цьому досягається збільшення виходу площі шкіряного матеріалу на 5,1 %. Повна заміна екстракту квебрахо акриловою дисперсією Retanal RCN-40 і нанокремнеземом А-300 забезпечує формування шкір світлих кольорів топографічно більш однорідних з підвищенням виходу площі на 3,7 %.

Таким чином, на основі проведених комплексних колоїдно-хімічних досліджень основних процесів формування шкіряних і хутрових матеріалів широкого призначення показано переваги розроблених технологічних оброблень натуральної сировини порівняно з діючими технологіями. Це стосується як умов проведення відповідних стадій оброблень шкіряної й хутрової сировини, так і технологічних та експлуатаційних властивостей готових матеріалів. Досліджено особливості процесів відмочування, знежирювання, дублення, додублювання-наповнювання, жирування шкіряного і хутрового напівфабрикату з сировини великої рогатої худоби, шкур коней, свиней, нутрії та овець. При цьому використання електрохімічно активованих водних розчинів хімічних

реагентів при відмочуванні колагено-кератиної консервованої сировини суттєво інтенсифікує видалення глобулярних білків, мукополісахаридів і ліпідів із структури дерми шкір тварин.

Завдяки використанню при відмочуванні сировини шкір коней мокросоленого консервування електрохімічно активованої води забезпечує отримання еластичних шкір при одночасному обробленні різних топографічних ділянок з підвищеними пружно-пластичними характеристиками і значну економію сировини. Процес відмочування-знежирювання шкір нутрій і овець прісно-сухого консервування в присутності електрохімічно активних розчинів реагентів інтенсифікується у 2,7 рази при зменшенні втричі витрат нейногенної поверхнево-активної речовини. При цьому вміст природних жирових речовин у шкірній тканині зменшується на 20,0–28,0 % порівняно з діючими технологіями.

На стадії пікелювання-дублення при використанні електрохімічно активованих водних розчинів досягається скорочення витрат дубильних сполук хрому удвічі при суттєвому зменшенні їх концентрації у відпрацьованих розчинах. Ефективне проведення додаткової пластифікації напівфабрикату хромового дублення за температури 71–75 °С протягом 7–9 хвилин з використанням біокаталітичного модифікатора забезпечує зниження жорсткості натуральних шкіряних матеріалів у два рази при збереженні їх механічної міцності та економії хімічних реагентів на 27,0 % і сировини до 6,7 % порівняно з існуючою технологією.

Досліджено вплив хімічного складу дубильних композицій на фізико-хімічні, теплофізичні та гігієнічні властивості за топографічними ділянками шкір свиней після додублювання полімером аніонного типу. При альдегідному способі дублення голини забезпечується формування найбільш однорідної пористої структури шкіряного матеріалу в різних топографічних ділянках з необхідним комплексом функціонально-експлуатаційних

властивостей. При хромовому способі дублення формується матеріал з високою гідротермічною стійкістю, необхідним комплексом пружно-пластичних і теплофізичних властивостей.

Використання оптимізованих додублювально-наповнювальних композицій, до складу яких входить високодисперсний нанокремнезем А-300, дає можливість скоротити витрати дефіцитних імпортованих реагентів і повністю замінити екстракт рослинних дубителів при виготовленні шкір світлих кольорів з сировини великої рогатої худоба зі збільшенням площі на 3,5–5,0 %, зниженням жорсткості та підвищенням подовження при напруженні 9,81 МПа відповідно на 33 і 77 %.

Розроблені технології формування шкіряних матеріалів з натуральної сировини можуть бути використані при проектуванні масоенергозбережних і екологічно орієнтованих технологій виготовлення натуральних матеріалів широкого призначення. При цьому виявляється можливість суттєвого розширення асортименту еластичних шкіряних матеріалів (Дадаток А).

### **3 ФОРМУВАННЯ ШКІРЯНИХ І ХУТРОВИХ МАТЕРІАЛІВ СПЕЦІАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ**

При формуванні матеріалів зі спеціальними властивостями суттєво підвищуються вимоги до комплексу їх теплофізичних, гігієнічних та інших експлуатаційних властивостей. При цьому важливо враховувати оптимальне поєднання різних властивостей та характер їх зміни залежно від умов експлуатації. Зокрема, це стосується таких властивостей як гігієнічні та гідрофобні, фізико-механічні та гігієнічні. У випадку гідрофобних матеріалів важливе значення має збереження водостійкості шкіряних і хутрових матеріалів та властивостей при їх експлуатації у динамічних умовах при дії температури, реакційних середовищ.

В процесі формування шкіряних і хутрових матеріалів спеціального призначення для експлуатації в умовах підвищеної вологості можуть бути використані різні технології, які відрізняються як використанням реагентів функціонального призначення, так і методами їх застосування. Причому ефективними можуть бути введення гідрофобізуючого реагенту в напівфабрикат як з технологічного розчину на стадії наповнювання-жирування, так і шляхом його розпилення на поверхню повітряно-сухого напівфабрикату.

#### **3.1 Гідрофобізація шкіряного напівфабрикату**

При формуванні шкіри підвищеної водостійкості використовуються, в основному, два типа композиційних матеріалів [86] з урахуванням способу їх застосування. При цьому за об'ємної гідрофобізації структури шкіри застосовують ефіри жирних і оксикарбонових кислот та їх похідні, оксидетильовані жирні кислоти, азотмісткі сполуки та ін. У випадку поверхневої гідрофобізації

використовують металокомплексні сполуки, полідиметилсилоксанові каучуки, фторкарбонів полімери, фтормісткі силани, комбінації солей алюмінію з парафіном чи воском та ін. Відомо застосування поліорганосилоксанів з поліакрилатами чи амідами жирних кислот при гідрофобізації напівфабрикату безхромового дублення [87]. При цьому їх фіксацію здійснюють солями алюмінію чи цирконію. Використання фтормістких силанів і полімерів на основі фторкарбонів кислот [88] дає можливість підвищити експлуатаційні властивості взуття виготовленого з шкіряного спилку. Фторсилан і фторсилоксан надають стійкий гідрофобний ефект шкірній тканині [89] з підвищенням її міцності. При цьому в три рази знижуються намокання і вологоємність, підвищується його водопромокання з 5 до 170 хв та пружність волосу без зниження гігієнічних властивостей.

Використання авторами робіт [90, 91] кополімеру на основі ефіру малеїнової кислоти і  $\alpha$ -оксипропілдиметилсилоксану при співвідношенні 2:1, акрилової кислоти і 1-октадекана дало можливість значно підвищити водостійкість і еластичність шкіри. При застосуванні для гідрофобізації напівфабрикату поліетилгідроксилоракрилатних полімерів [92] спостерігаються дубильний і плівкоутворювальний ефекти завдяки активних силанових, карбонільних, карбоксильних гідроксильних груп, які вступають у взаємодію з аміногрупами дерми. У роботі [93] при гідрофобізації шкіри з яловиці авторами використані композиції на основі полівінілетинілдігідроксихлорсилана, які наносились розпиленням з наступним витриманням напівфабрикату за температури 25 °С протягом 24 год. При цьому досягається гідрофобізація поверхні шкіри з кутом змочування 110 град. Цей ефект знижується до 94 град. після 300 циклів стирання поверхні на приладу «ІПК-1». При застосуванні композиції кремнійорганічних сполук, модифікованих фтортолуолом, досягається суттєве зниження



водопроникання і водопоглинання шкіри в динамічних умовах [94]. При цьому підвищуються теплозахисні властивості матеріалу. Встановлено підвищення гігієнічних властивостей гідрофобізованих шкір [95] завдяки використанню композиції, що включає продукти взаємодії аміноспирту з жирними кислотами рослинних масел фракції C<sub>12-22</sub> і борної кислоти при їх мольному співвідношенні 2:1:1 у мінеральному маслі.

Для визначення впливу додублювальних агентів синтетичних полімерів і рослинних екстрактів при гідрофобізації шкір білого кольору використано фторвуглецеву сполуку [96]. При цьому найвищий гідрофобізуючий ефект досягається з використанням танідів і диспергуючого агента Inditan RS. Авторами роботи [97] досліджено вплив жирових емульсій на основі тригліцеридів олії рапсу і риб'ячого жиру на процес сорбції-десорбції і механізм дифузії води у структуру обробленого шкіряного напівфабрикату. Встановлена залежність дифузії води в напівфабрикат від вологості середовища. При цьому, зі збільшенням відносної вологості знижується енергія зв'язування води. За низької її активності, дифундована волога зв'язується з колагеном як первинна.

До інноваційних методів гідрофобізації шкіряно-хутрового напівфабрикату можна віднести використання нерівноважної низькотемпературної плазми [98, 99]. На основі електронно-мікроскопічних досліджень [99] автори показали зміну характеру пористої структури з її диспергуванням, перерозподілом і упорядкуванням елементів структури шкіри. При використанні суміші газів аргон/пропан-бутан у співвідношенні 70/30 внаслідок розкладання вуглеводнів утворюється вуглець, який адсорбується на поверхні елементів шкіри, що забезпечує її гідрофобізацію тривалої дії. Авторами встановлено, що під дією нерівноважної низькотемпературної плазми високочастотного ємнісного розряду

досягається збільшення крайового кута змочування поверхні шкіри на 20 град., а тривалість всмоктування краплі води – в 1,7 рази.

Для одержання щільної, наповненої шкіри зі зниженим водопоглинанням можуть бути використані поліакрилові полімери Lubritan XB і Lubritan XS – розробка фірм Lanxess (Леверкузен) та Rohm і Naas (Філадельфія). Ці реагенти мають відносно високу спорідненість до шкіряного напівфабрикату і не мігрують до поверхні виробів. При цьому реагенти Lubritan покривають волокна матеріалу, а міжфібрилярні проміжки не блокують. Така шкіра здатна забезпечити комфортність виробів у екстремальних умовах їх експлуатації. Реагент Lubritan XB сумісно зі спеціальним силіконовим полімером [100] може бути використаний для підвищення водостійкості шкіри в динамічних умовах.

В технології формування водостійких шкір з сировини великої рогатої худоби використовується композиція на основі алкенмалеїнового полімеру [101]. Обробленню підлягають зразки яловиці середньої з ділянки чепрака, отримані за методом симетричних смуг розміром 180×300 мм після хромового дублення напівфабрикату і його стругання з наступним виконанням процесів нейтралізації, додублювання-наповнювання і гідрофобізації.

Для дослідження впливу умов додублювання-гідрофобізації шкіряного напівфабрикату хромового дублення використовується алкенмалеїнова композиція за технологією, параметри якої наведено в таблиці 3.1 [102]. Дослідні зразки після промивання і нейтралізації додублюються з використанням 6 % рослинного екстракту квебрахо від маси напівфабрикату. Для контрольних зразків використовується суміш акрилового полімеру Retanal RCN-40 компанії «Cromogenia-Units, S.A.» (Іспанія), синтанного дубителя Relugan D фірми BASF (Німеччина) і екстракту квебрахо (Китай), мас. % відповідно 3, 5 і 6.

Гідрофобізація хромового напівфабрикату проводиться в лабораторному барабані об'ємом 10 дм<sup>3</sup> при обертанні зі швидкістю

12–14 хв<sup>-1</sup>. Напівфабрикат дослідних зразків товщинами 1.2, 1.8 і 2.4 мм (відповідно Д-1.2, Д-1.8, Д-2.4) обробляється алкенмалеїною композицією, що містить алкенмалеїновий полімер, олеїнову кислоту і риба́чий жир [103] з наступною фіксацією інгредієнтів композиції алюмокалієвим галуном.

Таблиця 3.1 – Параметри гідрофобізації напівфабрикату хромового дублення

Процес	Реагент	Витрата, %	Трива- лість, хв	Темпера- тура, °С
Промивання	Вода	200	10–15	32–36
Нейтралізація	Вода	120	60	32–36
	Форміат натрію	1		
	Бікарбонат натрію	1		
Промивання	Вода	200	10–15	40–42
Додублювання- наповнювання	Вода	70–80	60–80	40–42
	Натуральний екстракт квебрахо	6–7		
	Сульфат натрію	0,6–0,7		
Гідрофобізація	Вода	100–110	40–60	55–60
	Алкенмалеїновий полімер	4,0–4,5		
	Олеїнова кислота	1,2–1,3		
	Риба́чий жир	6,0–7,0		
Фіксація	Алюмокалієвий галун	0,4–0,5	20–30	55–60
	Форміат натрію	0,3–0,4		
Промивання	Вода	200	10–15	22–25

**Примітка.** Тривалість процесу залежно від товщини струганого напівфабрикату.

Контрольні зразки напівфабрикату немодифіковані (КН-1.8) після нейтралізації обробляли композицією складу риба́чий жир /

сульфітований риб'ячий жир / синтетичний жир при співвідношенні 1 / 4 / 5, а модифіковані (КМ-1.8) – тільки АМП.

Отримані зразки шкіряного напівфабрикату після пролежування протягом 48 год, віджимаються, висушуються, зволожуються, розминаються, підсушуються, розтягуються і кондиціонуються протягом 24 год.

Результати дослідження впливу складу АМК на фізико-хімічні властивості шкіри товщиною 1,8 мм [102] наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2 – Фізико-хімічні властивості гідрофобізованої шкіри

Склад композиції	Інгредієнти, %*			Показники			
	АМП	ОК	РЖ	ВДУ-24	$\sigma$	$\epsilon_{9,8}$	Ж
1	3,75	0,9	5,5	187	22,0	29,0	26,0
2	4,25	1,2	4,5	317	23,5	30,0	25,8
3	4,75	1,4	3,5	290	22,8	25,0	29,5
КМ-1,8	4,5	–	–	240	20,5	26,0	35

**Примітка.** \* – маси напівфабрикату.

Із наведених даних видно, що зі збільшенням вмісту АМП в композиції в присутності олеїнової кислоти тривалість водопромокання в динамічних умовах за швидкості деформування  $24 \text{ хв}^{-1}$  досягає екстремального значення. При цьому значення цього показника стабілізується для композиції варіанту 2 і порівняно з контрольним варіантом є більшим на 32 %.

Аналогічним чином, як і водопромокання шкіри, зі зміною складу композиції змінюються її фізико-механічні властивості. При цьому еластичність зразків досягає максимального значення, а жорсткість мінімального для шкір, отриманих при модифікації напівфабрикату композиціями цих же варіантів. Введення в модифікуючу композицію олеїнової кислоти обумовлено необхідністю підвищення ступеня диспергування риб'ячого жиру.

Отже, при модифікації хромового напівфабрикату алкенмалеїновмісною композицією за співвідношення інгредієнтів, мас. %: АМП:ОК:РЖ як 4,25:1,2:4,5 досягається гідрофобний ефект максимальної величини. При цьому отримується еластична шкіра з мінімальною жорсткістю і максимальним подовженням при напруженні 9,81 МПа.

При експлуатації виробів зі шкіри, особливо гідрофобізованої, суттєве значення має її товщина і пошарова структура, від яких залужить ефективність процесу гідрофобізації і, відповідно, експлуатаційні властивості таких виробів. При цьому реакція структури модифікованої шкіри, в значній мірі, залежить від умов її деформування, ефективності гідрофобізації, взаємодії з фібрилярною структурою шкіряного напівфабрикату інгредієнтів модифікатора та їх розподілу в його об'ємі.

Як свідчать отримані дані (таблиця 3.3), збільшення товщини шкіри супроводжується підвищенням тривалості її водопромокання.

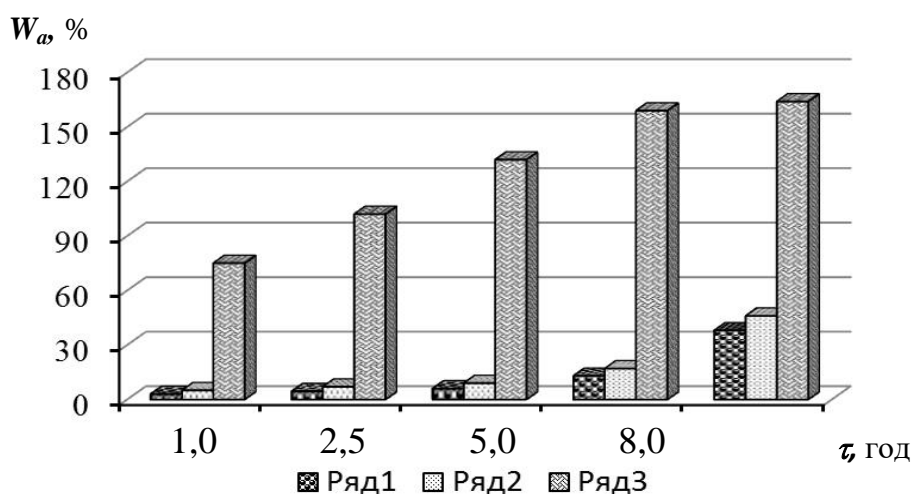
Таблиця 3.3 – **Водопромокання гідрофобізованої шкіри в динамічних умовах**

Шкіра	Водопромокання шкіри, хв, за швидкості деформування зразків, хв <sup>-1</sup>			
	24	52	70	120
Д-1.8	315	276	243	190
Д-2.4	337	298	265	207
КМ-1.8	240	226	200	158
КН-1.8	9	7	5,5	4

При цьому, тривалість водопромокання гідрофобізованої шкіри порівняно з контрольно-модифікованими і немодифікованими зразками шкіри є суттєво більшою, особливо порівняно з немодифікованою, відповідно в 1,2–1,3 і 35–47 раз залежно від швидкості деформування зразків. Тобто, ефективність гідрофобізації

структури шкіри виявляється в ступені зменшення водопомокання зі збільшенням швидкості деформування її зразків. Водночас, збільшення швидкості деформування у п'ять раз супроводжується зменшенням тривалості водопомокання тільки в 1,6–1,7 рази.

Додаткову інформацію про взаємодію гідрофобізованої шкіри з водою можна отримати при дослідженні намокання в статичних умовах. Кінетика намокання гідрофобізованої шкіри дослідних зразків Д-1.8 (рисунок 3.1) свідчить про суттєве збільшення маси тільки після п'ятигодинного контакту з водою, а після 24 год їх маса збільшується до 38 %. Негідрофобізовані зразки уже через 1 год збільшують масу до 75 %, досягаючи через добу 160 %. Порівняно з контрольними-модифікованими зразками дослідний зразок має менший ступінь намокання при 5 і 24 год на 33 і 17 %.



**Примітка.** Шкіра в ряду: 1 – гідрофобізована, 2 – модифікована, 3 – немодифікована.

Рисунок 3.1 – Кінетика намокання гідрофобізованої шкіри

Отже, використання алкенмалеїнової композиції в присутності олеїнової кислоти дає можливість суттєво знизити гідрофільність структури шкіри, особливо при порівнянні з немодифікованим варіантом.

Результати дослідження впливу товщини гідрофобізованої шкіри на комплекс її сорбційно-дифузійних характеристик наведені в таблиці 3.4. Підвищення пористості гідрофобізованої шкіри порівняно з контрольними зразками може свідчити про формування більш розвиненої фібрилярної структури. Це зумовлює збільшення об'ємного виходу шкіри на 12–18 % і збереження високодисперсної волокнистої її структури після проведення сушильно-зволожувальних процесів і операцій.

Таблиця 3.4 – Сорбційно-дифузійні властивості сформованої шкіри

Показник	Шкіра		
	Д-1,8	Д-2,4	КН-1,8
Пористість, %	55,0	57,0	51,0
Об'ємний вихід, %	243,0	256,0	217,0
Паропроникність, мг/см <sup>2</sup> ·год, з боку			
– бахтарм'яного	11,2	7,1	14,0
– лицьового	2,3	1,9	3,9
Повітропроникність, см <sup>3</sup> /см <sup>2</sup> ·год, з боку			
– бахтарм'яного	790,0	540,0	370,0
– лицьового	630,0	370,0	290,0
Гігроскопічність, %	12,1	13,3	11,7
Вологовіддача, %	5,7	5,1	2,6

Суттєве збільшення повітропроникності гідрофобізованих шкір Д-1.8 і Д-2.4 порівняно з немодифікованою в 2,1–2,2 і 1,3–1,5 рази відповідно може свідчити про наявність значної кількості з бахтарм'яного боку порівняно з контрольним зразком указує на підвищену пористість бахтарм'яного шару гідрофобізованого зразка шкіри.

Ефект паропроникності гідрофобізованої шкіри порівняно з немодифікованою може бути зумовлено складнішим механізмом транспортування парів води в основі якого лежать послідовні

процеси їх сорбції і десорбції. Це може свідчити про наявність значної кількості пор менших розмірів у шкірі Д-1.8, які полегшують процес конденсації парів води, з одного боку, і утруднюють їх транспортування через товщу шкіри. Особливості пористої структури дослідних зразків пояснює характер зміни гігроскопічності та вологовіддачі гідрофобізованої шкіри, які залежать від товщини і складу гідрофобізуючо-жирувальної композиції. Так, вологовіддача шкіри, жированої алкенмалеїновим композитом з додаванням олеїнової кислоти в 2,0–2,2 рази перевищує негідрофобізовані шкіри.

Отже, проведені дослідження свідчать про суттєвий вплив процесу гідрофобізації як на характер пористої структури шкіри – співвідношення мікро- і макропор, так і гідрофільність, обумовлену взаємодією інгредієнтів алкенмалеїновмісної композиції з поверхнею фібрилярної колагенової структури хромового напівфабрикату. Встановлено неадекватність зміни показників гідрофобізованих шкір порівняно з тільки жированою їх колагеновою структурою, які за показниками повітропроникності, вологовіддачі та об'ємного виходу суттєво перевищують негідрофобізовані.

Аналізуючи вплив товщини шкіри на її хімічний склад (таблиця 3.5) можна відзначити, що гідрофобізовані шкіри характеризуються більшим вмістом зв'язаних жирових речовин. При цьому слід відзначити, що кількість хімічно зв'язаних жирових речовин структурою шкіри більший у випадку меншої її товщини. Внаслідок пошарового дослідження гідрофобізованої шкіри Д-2.4 (рисунок 3.2) встановлено, що вміст як зв'язаних, так і незв'язаних жирових речовин в найбільшій кількості міститься у лицьовому шарі. Такий розподіл жирових речовин зумовлений структурними особливостями лицьового шару після видалення волосяного покриву та руйнування луковиць волосу, розташованих у сосочковому шарі. Вміст зв'язаних

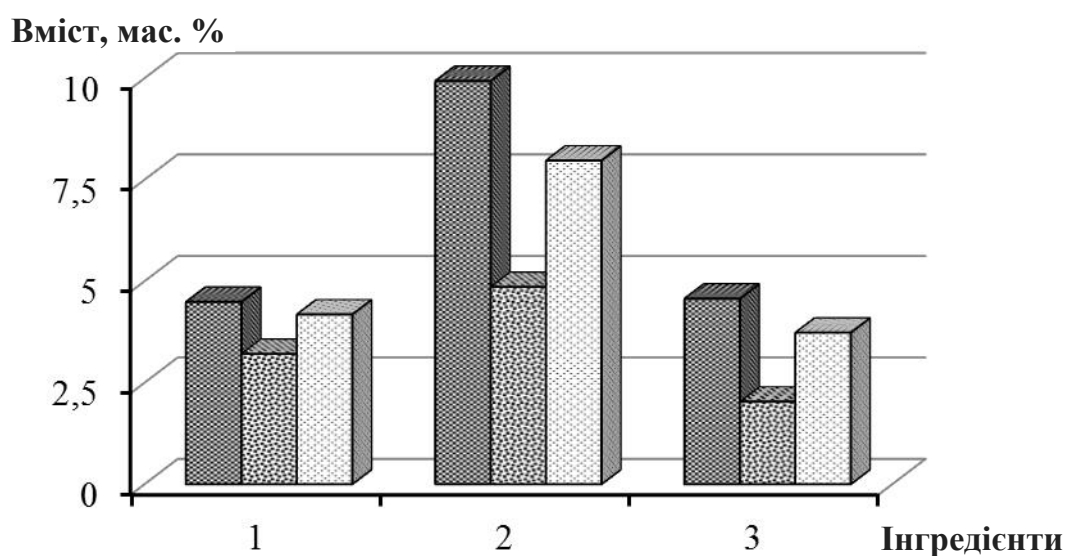


жирових речовин в сосочковому і бахтарм'яному шарах є більшим порівняно з середнім шаром в 2,2 і 1,6 рази.

Таблиця 3.5 – Хімічний склад гідрофобізованої шкіри

Показник	Шкіра		
	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8
Масовий вміст, %, води	11,26	11,98	12,32
– оксид хрому	4,38	4,32	4,43
– золи	6,53	6,36	6,18
– РЕОР	9,12	8,27	8,34
– зв'язаних жирових речовин	4,18	3,98	1,32
– голинної речовини	61,57	62,69	65,38

**Примітка.** Масовий вміст інгредієнтів шкіри наведено в перерахунку на абсолютно суху речовину.



**Примітка 1.** Шари шкіри: ліворуч – лицьовий, центральний – середній, праворуч – бахтарм'яний.

**Примітка 2.** Інгредієнти: 1 – оксид хрому, 2 – РЕОР, 3 – зв'язані жирові речовини.

Рисунок 3.2 – Пошаровий вміст інгредієнтів у шкіряному матеріалі

Отриманий результат може бути зумовлений ефективною взаємодією інгредієнтів розробленої композиції з структурою шкіряного напівфабрикату. Водночас спостерігається зменшення вмісту оксиду хрому (III) в середньому шарі шкіри порівняно із зовнішніми шарами на 30–40 %.

Отже, найбільш рівномірний пошаровий розподіл в гідрофобізованій шкірі спостерігається для оксиду хрому (III), а найменш рівномірним є розподіл зв'язаних жирових речовин, причому найбільший їх вміст у лицьовому шарі. При цьому абсолютні значення кількості зв'язаних жирових речовин у гідрофобізованій шкірі у три рази більший порівняно з негідрофобізованими.

Комплекс фізико-хімічних характеристик шкір, в основному, визначає їх експлуатаційні властивості. Результати дослідження фізико-механічних показників гідрофобізованих шкір різних товщин до і після їх контакту з водою наведено в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 – Фізико-механічні властивості шкіри при одновісному деформуванні

Показник	Шкіра		
	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8
Межа міцності при растягуванні, МПа	22,0/21,3	25,0/24,0	23,2/ 20,5
Поява тріщини лицьового шару, МПа	22,0/21,3	25,0/24,0	21,0/20,5
Подовження, %, при напруженні 9, 81 МПа	36,0/39,0	34,0/37,8	37,0/42,0
– разриванні	46,0/54,0	43,0/52,0	53,0/63,0
– залишкове	8,7/12,1	9,9/12,9	9,2/22,1
– пружне	37,3/42,9	33,1/39,1	42,8/40,9

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають показникам шкір у сухому і мокрому стані.

Із отриманих даних видно, що зразки гідрофобізованої шкіри після контакту з водою виявляють незначне зниження міцності при практично однакових значеннях показників появи тріщин лицьового шару порівняно зі значеннями вихідних зразків. Водночас пружна деформація гідрофобізованих зразків Д-1.8 і Д-2.4 зростає щодо вихідних, відповідно, на 15 і 18 % при збільшенні залишкового подовження на 39 і 30 %. Слід відзначити, що зразки негідрофобізованих шкір характеризуються зниженням міцності на 13 %, підвищенням деформаційних показників на 17–21 %, а пружного подовження лише на 7,0 % при суттєвому збільшенні (81 %) залишкового подовження.

Отже, шкіри гідрофобізовані алкенмалеїною композицією у мокрому стані мають підвищені пружно-пластичні властивості порівняно з немодифікованими шкірами.

При циклічному обводненні-висушуванні аналогічним чином змінюються міцнісні показники як гідрофобізованих, так і немодифікованих шкір при сферичному деформуванні після їх контакту з водою (таблиця 3.7). При складному деформуванні гідрофобізованих зразків у мокрому стані, показники міцності шкір, лицьового шару та подовження змінюються аналогічним чином. При цьому меридіональне подовження збільшується на 13–15 %, а після висушування як їх міцність, так і подовження практично відповідають значенням фізико-механічних показників для вихідних шкір. Міцність зразків немодифікованих шкір дещо збільшується при зменшенні меридіонального подовження.

Відповідно після контакту з водою змінюються показники жорсткості й пружності зразків при більших абсолютних їх значеннях у другому випадку (таблиця 3.8). При відновленні вмісту вологи у шкірі при висушуванні, жорсткість і пружність гідрофобізованих зразків майже не змінюються, а немодифіковані зразки проявляють збільшення жорсткості й пружності відповідно на

24 і 10 %. Слід відзначити, що зі збільшенням товщини гідрофобних шкір у два рази показник жорсткості підвищується в 1,7 рази.

Таблиця 3.7 – Фізико-механічні властивості шкіри при сферичному деформуванні

Показник	Шкіра					
	вихідна			після висушування		
	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8	Д-1.8	Д-2.4	КН-1.8
Межа міцності шкіри, Н	580/565	730/705	540/475	575	710	570
Межа міцності лицьвого шару шкіри, Н	580/565	720/705	430/380	575	710	420
Подовження, %, при						
– появи тріщини						
лицьвого шару	59,0/67,0	52,0/60,0	32,0/35,0	60,0	53,0	30,0
– прориві шкіри	59,0/67,0	52,0/60,0	43,0/49,0	60,0	53,0	41,0

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають показникам шкір у сухому і мокрому стані.

Таблиця 3.8 – Жорсткість і пружність шкіри після циклічного обводнення-висушування

Шкіра	Шкіра			
	вихідна		після висушування	
	Ж, сН	П, %	Ж, сН	П, %
Д-2.4	36 / 24	56 / 31	38	59
Д-1.8	27 / 21	53 / 29	29	57
Д-1.2	21 / 16	51 / 26	20	55
КН-1.8	29 / 15	58 / 20	36	64

**Примітка.** Чисельник і знаменник відповідають показникам шкір у сухому і мокрому стані.

Отже, відповідно змінам пружно-пластичних властивостей в процесі циклічного обводнення-висушування гідрофобізованих шкір відбувається ефективне відновлення їх структури.

На основі проведеного комплексу сорбційно-дифузійних і фізико-хімічних досліджень властивостей гідрофобізованих шкір з використанням АМК різного хімічного складу розроблена технологія формування гідрофобних еластичних шкір (таблиця 3.1).

Відповідно до розробленої технології напівфабрикат хромового дублення, отриманий за технологією ПрАТ «Чинбар» після віджимання і стругання на необхідну товщину підлягав нейтралізації до рН відпрацьованого розчину 5,8–6,0. Наступне додублювання-наповнювання виконують з використанням рослинного екстракту, зокрема квебрахо, при коригуванні його розчину сульфідом натрію до початкового рН 5,8–6,0. Гідрофобізацію-жирування напівфабрикату проводять на відпрацьованому розчині після підвищення його температури до необхідної додаванням відповідного об'єму води температурою 80–85 °С. Потім у барабан додають розраховану кількість необхідних технологічних реагентів. В кінці процесу знижують рН робочого розчину до 4,0–4,2 алюмокалієвим галуном для фіксації реагентів у напівфабрикаті. При цьому утворюється алюмінат олеїнової кислоти, який забезпечує підвищення ефекту гідрофобізації структури напівфабрикату. Наступні сушильно-зволожувальні процеси і операції, а саме: віджимання, розведення, сушіння, зволоження, витягування, пресування отриманих шкір виконують за технологією ПрАТ «Чинбар».

Таким чином, за комплексом фізико-хімічних властивостей гідрофобізована шкіра при наповнюванні-жируванні з використанням композиції на основі алкенмалеїнового полімеру характеризується ефективним блокуванням гідрофільних ділянок колагену дерми і пластифікацією фібрилярної структури шкіри.

Розроблена технологія формування гідрофобізованих шкір з використанням композиції на основі алкенмалеїнового полімеру [103] апробована в промислових умовах ПрАТ «Чинбар». Для цього використаний напівфабрикат хромового дублення із шкур бичка,

струганий на товщину 2,2 мм загальною масою 2,5 т, параметри процесів якої ідентичні наведеним в таблиці 3.1. Всі подальші сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси і операції виготовлення готової шкіри виконуються за діючою технологією підприємства. Контрольні зразки шкіри відрізнялись від дослідних жируванням, у якому використовується емульсія Trupol RA.

Результати визначення фізико-хімічних властивостей отриманої гідрофобізованої шкіри наведені в таблиці 3.9 і на рисунку 3.3 [104]. Як видно з таблиці 3.9 зразки гідрофобізованої шкіри відрізняються від негідрофобізованих підвищеним вмістом на 15 % речовин екстрагованих органічними розчинниками, а за комплексом деформаційних показників – вищою еластичністю та міцністю.

Таблиця 3.9 – Фізико-хімічні властивості гідрофобізованої шкіри

Показник	Шкіра	
	гідрофобна	негідрофобі- зована
1	2	3
Вміст, мас. %, вологи	11,58	13,37
– оксиду хрому	4,21	4,33
– золи	6,31	6,49
– РЕОР	9,98	8,67
– голинної речовини	61,26	62,86
Межа міцності, МПа	25,0	22,3
Подовження при нарузенні 9,81 МПа, %	29,4	25,3
Жорсткість на ПЖУ-12М, сН	27,5	30,7

Слід відзначити, що гідрофобізована шкіра характеризується високим опором дифузії води за умов динамічного деформування (рисунок 3.3). При цьому за мінімальної швидкості деформування гідрофобізованої шкіри цей показник досягає 218 хв, тоді як негідрофобізований матеріал промокає за 1,5 хв. Водночас при

збільшенні швидкості деформування зразків гідрофобізованої шкіри у 5 разів цей показник зменшується тільки у 2,2 рази.

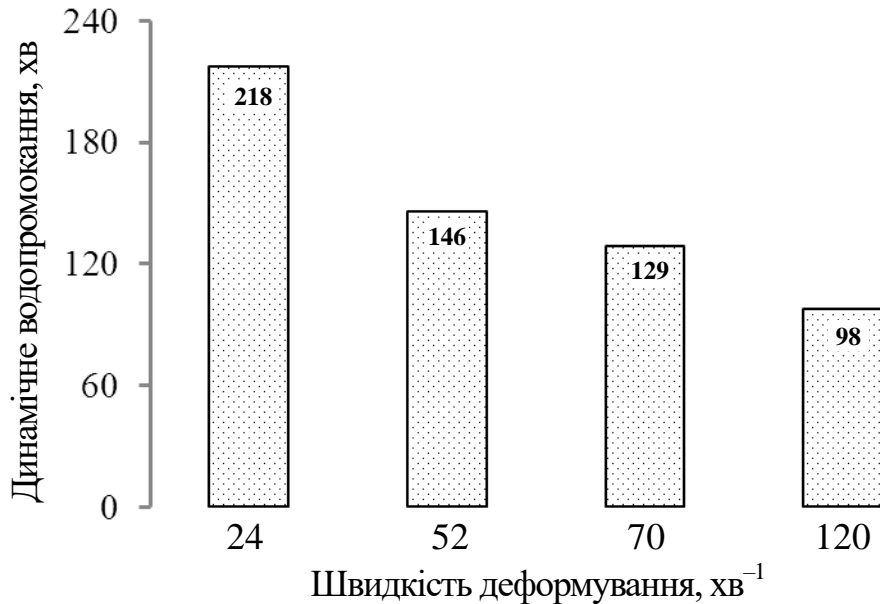


Рисунок 3.3 – Залежність динамічного водопопмокання гідрофобізованої шкіри від швидкості деформування

Таким чином, технологія формування гідрофобних шкір з сировини великої рогатої худоби, що передбачає використання розробленої алкенмалеїнової композиції, забезпечує виготовлення шкіряних матеріалів, які за комплексом фізико-хімічних і експлуатаційних характеристик відповідають вимогам ДСТУ 2726-94 Шкіри для верху взуття і ДСТУ 3115-95 Шкіра для швейних виробів.

### 3.2 Гідрофобізація хутрового велюру

Сучасне хутрове виробництво передбачає виготовлення широкого асортименту хутрових і шубних матеріалів, у тому числі велюрових. Для виробництва хутрового велюру, в основному, використовуються шкури овець з врахуванням особливостей їх шкірної тканини і волосяного покриву. При цьому, зважаючи на

умови експлуатації виробів з хутрового велюру, суттєве значення мають фізико-механічні властивості шкірної тканини. Хутровий велюр отримується з шубних овчин після їх вологого шліфування і відсортування непридатного напівфабрикату овчин на велюр [105]. Враховуючи дефіцит овчинно-шубної сировини в Україні [106], виявляється об'єктивна необхідність і актуальність в пошуках інших видів хутрової сировини з наданням їй відповідного комплексу споживних властивостей. У цьому відношенні значний інтерес має сировина шкур самців нутрії з неякісним остьовим волосом, які не можуть бути використаними при виготовленні хутрового матеріалу. Для ефективного їх використання в хутровому виробництві перспективним може бути отримання хутрового велюру після епілювання остового волосу і підвищення фізико-механічних властивостей шкірної тканини шляхом застосування нових хімічних матеріалів-наповнювачів з наступною гідрофобізацією.

Ефективним методом гідрофобізації натуральних матеріалів є його суміщення з іншими технологічними процесами. При цьому отримання натурального матеріалу підвищеної водостійкості суттєво залежить від хімічної будови реагентів, розроблення складу нових композицій та технологій їх застосування. При визначенні водостійкості шкірної тканини, а отже і теплозахисних властивостей хутрового велюру із шліфованою ворсовою поверхнею виникають значні труднощі при об'єктивному встановленні цих показників. Тому необхідно використовувати комплекс структурних і колоїдно-хімічних властивостей досліджуваних матеріалів. У зв'язку з цим особливого значення набуває вирішення цих питань при розробленні технологій виготовлення хутрового велюру з сировини специфічної структури шкірної тканини, який може ефективно експлуатуватись у виробках в умовах підвищеної вологості.

Для підвищення водостійкості та інших споживних властивостей натуральних шкіряно-хутрових матеріалів



використовуються оброблення поверхневого і об'ємного типів із застосуванням широкого асортименту хімічних реагентів. Об'ємну гідрофобізуючу модифікацію напівфабрикату виконують в процесах наповнювання, додублювання, жирування і покривного фарбування. Враховуючи неоднорідну і знижену щільність шкірної тканини нутрії як за об'ємом, так і за топографічними ділянками, виникає необхідність, насамперед, в наповненні її структури. Це дає змогу значно підвищити щільність шкірної тканини та її фізико-механічні властивості. Для підвищення теплозахисних і гігієнічних властивостей та збереження форми виробів під час їх експлуатації в умовах підвищеної вологості виникає необхідність в гідрофобізації напівфабрикату. Слід відзначити суттєві переваги об'ємного оброблення напівфабрикату по прямому ходу [50] при реалізації технологічного циклу виготовлення хутрового велюру нутрії.

Результати дослідження впливу хімічного складу наповнювально-гідрофобізуючої композиції (таблиця 3.10) на фізико-хімічні властивості хутрового велюру нутрії (ХВН) наведені в таблиці 3.11 [107]. Для ефективного проведення процесу наповнювання-гідрофобізації хутрового велюру нутрії використовується введення АМ-полімеру в технологічний розчин у два прийоми – до і після наповнення.

**Таблиця 3.10 – Витрати інгредієнтів алкенмалеїно-акрилсинтанної композиції при наповнюванні напівфабрикату шкур нутрії**

Варіант оброблення	Витрати матеріалів, г/дм <sup>3</sup>					Відпрацювання розчину, %
	АМ-полімеру	поліакрилової емульсії	синтану БНС	АМ-полімеру	мурашиної кислоти	
1	2	4	3	5	0,5	86
2	5	9	6	7	0,5	80
3	5	12	9	7	0,5	76

Таблиця 3.11 – Фізико-хімічні властивості хутрового велюру нутрії

Показник	Варіант			
	1	2	3	контрольний
Температура зварювання, °С	63	64	64	61
Водопромокання у динамічних умовах, с	360	1020	720	60
Всмоктування краплі води, с	1200	3180	2940	30
Крайовий кут змочування, град., через 1 хв	110	130	130	–
– через 30 хв	–	120	120	–
Намокання, %, через 2 год	142	123	131	197
24 год	184	160	172	213
Паропроникність: абсолютна, $10^{-6}$ кг/(м <sup>2</sup> ·с)	5,28	4,72	4,44	5,83
– відносна, %	54	48	45	59
Повітропроникність: абсолютна, с	11	13	16	9
– відносна, $10^{-6}$ м <sup>3</sup> /(м <sup>2</sup> ·с)	0,16	0,13	0,11	0,19
Приріст площі, %	3,2	5,8	6,3	0

Використані варіанти наповнювання-гідрофобізації шкур нутрії характеризуються різною витратою інгредієнтів технологічного розчину за 7-кратної витрати води щодо маси шкур. Причому третій варіант оброблення відрізняється від першого більшими значеннями витрат алкенмалеїнового полімеру та акрилсинтанного компоненту відповідно в 1,7 і 3 рази. Фіксацію наповнювально-гідрофобізуючих інгредієнтів у структурі шкірної тканини шкур нутрії проводиться зниженням рН мурашиною кислотою до 3,8–4,0. Контрольним був хутровий велюр овчин (ХВО), напівфабрикат якого отримувався з напівгрубошерстних шкур прісно-сухого консервування після додублювання з використанням хромового дубителя основністю 35–40 % і синтану БНС за діючою технологією [50]. При цьому відпрацювання технологічного розчину у всіх досліджених технологіях переважало діючу на 5–15 %.

Як видно з таблиці 3.11, зі збільшенням витрат гідрофобізатора і наповнювача фізико-хімічні властивості ХВН змінюються

екстремально. Зокрема при витратах реагентів за другим варіантом тривалість динамічного водопомокання і всмоктування краплі води збільшуються відповідно в 2,8 і 2,65 рази порівняно з першим варіантом. Відносно контрольного варіанту ці показники зростають у 17,7 і 106 раз. Слід відзначити, що при цьому повітропроникність ХВН досягає максимального значення у варіанті 3, яка збільшується в 1,8 рази, при незначному зменшенні паропроникності порівняно з варіантом 1.

Отримані дані свідчать про ефективний вплив на структуру і фізико-хімічні властивості хутрового велюру гідрофобізуючих і наповнювальних інгредієнтів шляхом їх взаємодії з волокнистим колагеном шкірної тканини ХВН і відповідним зменшенням міжфібрилярних взаємодій. Такий ефект супроводжується приростом площі відповідно в 1,8 і 1,97 рази порівняно з мінімальною витратою наповнювального компонента.

Первинне оброблення ХВН АМ-полімером забезпечує його глибоку дифузію у міжмікрофібрилярну структуру напівфабрикату і сприяє диспергуванню поліакрилового полімеру з наступною їх сорбцією. Повторне введення АМ-полімеру після наповнення міжфібрилярних проміжків структури напівфабрикату забезпечує його сорбції на модифікованій поверхні елементів фібрилярної структури напівфабрикату і досягнення гідрофобного ефекту. Адекватно цьому відбувається зміна пористості шкірної тканини гідрофобізованого ХВН, яка виражається в характері зміни повітропроникності та паропроникності. З підвищенням вмісту наповнювача при оптимальному вмісті АМ-композиції ефект диспергування елементів структури напівфабрикату підвищується, що сприяє відповідно збільшенню його повітропроникності. Відміна характеру паропроникності від повітропроникності обумовлена механізмом дифузії парів води через пористу структуру шкірної тканини ХВН. Зокрема, різним внеском величини і форми пор та

характеру їх розподілу за розмірами та гідрофобно-гідрофільною природою поверхні стінок пор в процес сорбції-десорбції молекул води при їх транспортуванні через структуру матеріалу.

Отже, одержані результати фізико-хімічних досліджень дали можливість встановити склад інгредієнтів напонуально-гідрофобізуючої композиції для виготовлення хутрового велюру зі шкур нутрії з комплексом підвищених властивостей.

У подальших дослідженнях для встановлення найважливіших експлуатаційних і естетичних властивостей гідрофобізованого хутрового велюру шкур нутрії отриманого за розробленою технологією, проведено апріорне ранжування [89] споживних показників матеріалу, що визначають його якість. В результаті проведеного ранжування встановлено 10 суттєвих показників при коефіцієнті конкордації 0,894, статистична значущість якого підтверджена  $\chi^2$ -критерієм рівним 136,8 за критичного його значення 27,6 при рівні значущості 0,05.

Ефект від використання алкенмалеїно-акрилсинтанної композиції за оптимального складу при виготовленні ХВН добре виявляється при порівняльному дослідженні комплексу споживних властивостей після його гідрооброблення. Результати проведених експериментальних досліджень впливу гідрооброблення на споживні властивості ХВН наведено в таблиці 3.12 і на рисунках 3.4, 3.5.

Оброблення ХВН алкенмалеїновим полімером супроводжується різким збільшенням (у 24 рази) тривалості динамічного водопромокання ХВН (таблиця 3.12) порівняно з негідрофобізованим ХВО, що свідчить про суттєвий гідрофобізуючий її вплив на гідрофільну структуру матеріалу.

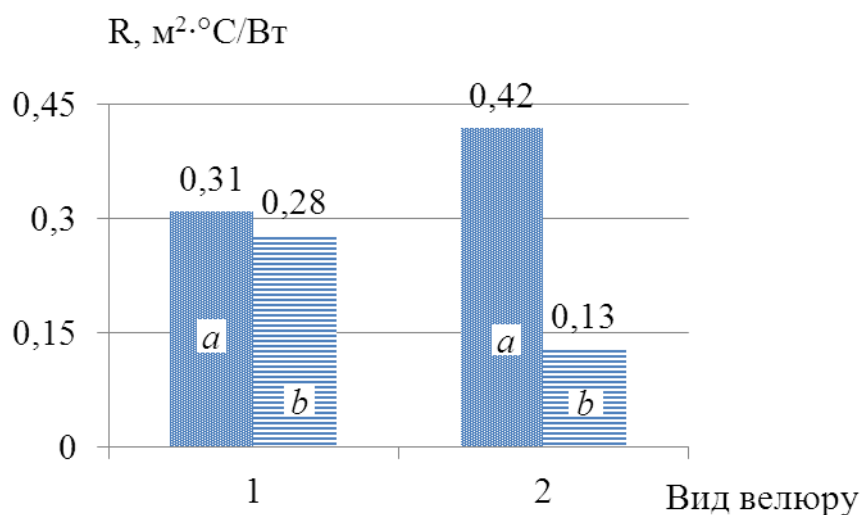
Відповідно цьому, якщо гідрофобізований ХВН у вихідному стані виявляє дещо менші значення СТО (рисунок 3.4) порівняно з ХВО, то після гідрооброблення цей показник збільшується у 2,1 рази. Суттєво більша величина намокання ХВО обумовлює низьке

Таблиця 3.12 – Споживні властивості велюру нутрії і овчини до та після гідрооброблення

Показник	Хутровий велюр до і після гідрооброблення			
	нутрії		овчини	
	до	після	до	після
Межа міцності при розтягуванні шкірної тканини, МПа	0,69	0,63	0,94	0,82
Водопромокання у динамічних умовах, с	1380	870	57	0
Відносне повне подовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа, %	21	23	22	29
Відносне пружне подовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа, %	12	12	10	8
Відносне залишкове подовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа, %	9	11	12	21
Колористичне оформлення шкірної тканини, бали	1,00	0,85	0,95	0,61
Якість оздоблення шкірної тканини, бали	1,00	0,85	0,90	0,60

значення показника сумарного теплового опору матеріалу. В той час як цей важливий споживний показник в меншій мірі знижується у випадку гідрофобізованого ХВН, що може свідчити про його високі теплозахисні властивості. При цьому деформаційні властивості після гідрооброблення ХВН характеризуються суттєво більшою стабільністю порівняно з ХВО, який відповідно має майже в два рази більше значення залишкового подовження. Гідрофобно-гідрофільний характер структури гідрофобізованого велюру нутрії виражається в практичній стабільності пружного подовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа та незначному підвищенні її подовження за практично незмінності міцності. Разом з тим, значно більші зміни деформаційних показників шкірної тканини ХВО і особливо залишкового подовження зумовлені більшою її чутливістю до дії

води, що пов'язано з підвищеною гідрофільністю структури. Це відображається і на суттєво вищій динамічній водостійкості гідрофобізованого ХВН щодо велюру овчини.



**Примітка 1.** Вид хутрового велюру: 1 – ХВН, 2 – ХВО.

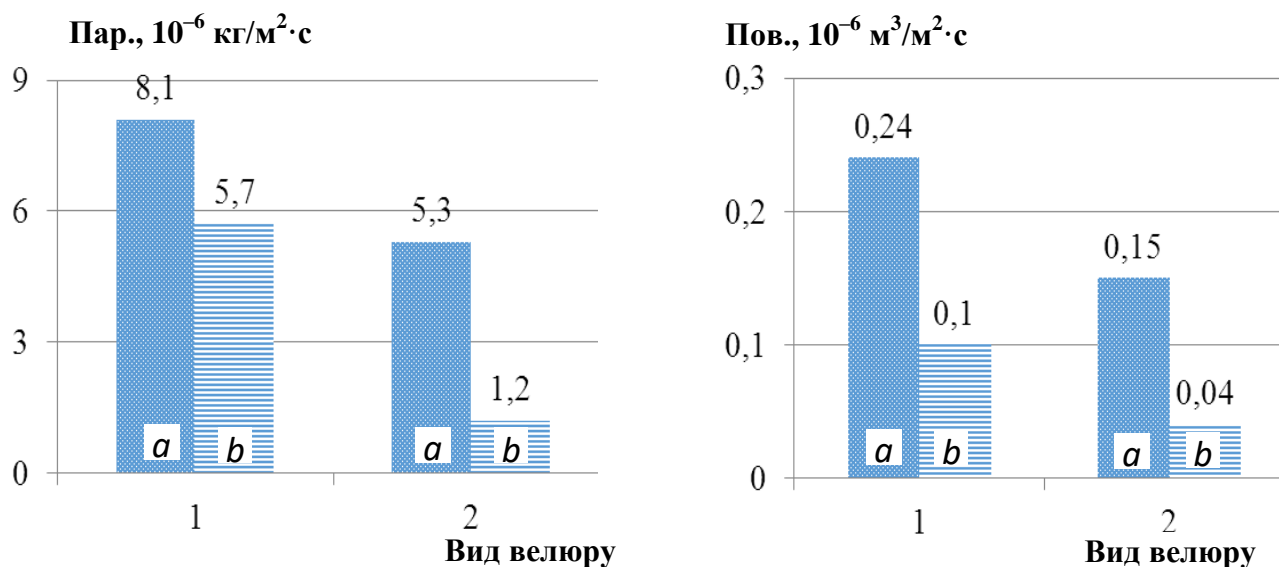
**Примітка 2.** Стан хутрового велюру: *a* – до гідрооброблення, *b* – після гідрооброблення.

**Рисунок 3.4 – Залежність сумарного теплового опору від виду та стану хутрового велюру**

Отримані результати свідчать про те, що вироби з гідрофобізованого ХВН навіть після 10 хв дії води будуть забезпечувати високу стабільність форми виробу.

Проведені дослідження гігієнічних властивостей гідрофобізованого ХВН також свідчать про переваги отриманого ХВН порівняно з ХВО (рисунок 3.5). Зокрема, вихідні зразки ХВН характеризуються вищими значеннями показників паропроникності й повітропроникності на 53 і 60 %. Після гідрооброблення різниця цих показників суттєво збільшується відповідно до 4,7 і 2,5 разів. Слід зауважити, що після гідрооброблення гідрофобізований ХВН також має явну перевагу за естетичними показниками (таблиця 3.12).

Це виражається у меншій втраті якості оздоблення та колористичного оформлення шкірної тканини.



**Примітка 1.** Вид хутрового велюру: 1 – ХВН, 2 – ХВО.

**Примітка 2.** Стан хутрового велюру: *a* – до гідрооброблення, *b* – після гідрооброблення.

**Рисунок 3.5 – Залежність паропроникності й повітропроникності шкірної тканини від виду та стану хутрового велюру**

Отже, оброблення хутрового велюру зі шкур внутрії розробленим складом наповнювально-гідрофобізуючої композиції забезпечує формування модифікованого матеріалу з комплексом підвищених споживних властивостей порівняно з хутровим велюром шубної овчини. Цей ефект в значній мірі зберігається після їх гідрооброблення.

В подальшому для промислової апробації розробленого технологічного процесу наповнювання-гідрофобізації хутрового велюру внутрії проведена комп'ютерна багатокритеріальна оптимізація складу алкенмалеїно-акрилсинтанної композиції та режиму її ефективного використання в технології. Для цього на

першому етапі синтезовано план експерименту «склад композиції – споживні властивості хутрового велюру нутрії» за методом Макліна-Андерсона відповідно з кількістю інгредієнтів композиції і обмеженнями на них, а на другому встановлені експериментальні точки плану за критерієм  $D$ -оптимальності. Після реалізації відповідних експериментів розрахована адекватна математична модель, на основі використання якої визначені параметри оптимального складу композиції за методом Харрінгтона в технологічному процесі.

В результаті проведених досліджень встановлені допустимі інтервали зміни складу алкенмалеїно-акрилсинтанної композиції та режим технологічного процесу. На основі попередніх досліджень визначаються межі змін інгредієнтів у натуральних значеннях  $X_i$ , мас. частин, у складі наповнювально-гідрофобізуючої алкенмалеїново-акрилсинтанної (АМ-АС) композиції [19, 108–110] (таблиця 3.13).

Загальна математична модель «склад-властивості» (1.1) для чотирьох-інгредієнтної композиції набуває вигляду:

$$\hat{y}_i = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{14}x_1x_4 + b_{23}x_2x_3 + b_{24}x_2x_4 + b_{34}x_3x_4, \quad (3.7)$$

де  $\hat{y}_i$  – прогнозне значення фізико-хімічного показника хутрового велюру,  $i = 1 \div 3$ , зокрема, ефективність впливу складу композиції АМ-АС на фізико-хімічні властивості хутрового велюру нутрії оцінюється за показниками:

$y_1$  – ефективність використання композиції (кількість продифундованої композиції в напівфабрикат), мас. %;

$y_2$  – тривалість динамічного водопромокання хутрового велюру, с;

$y_3$  – вихід площі хутрового велюру, %;

$x_1, x_2, x_3, x_4$  – відповідно кодовані значення інгредієнтів композиції: АМ-полімер, ПА емульсія, синтан БНС і АМ-полімер.



Таблиця 3.13 – Обмеження інгредієнтів наповнювально-гідрофобізуючої композиції

<i>i</i>	Межі зміни інгредієнтів композиції, в значеннях			
	натуральних $X_i$		кодованих $x_i$	
	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>min</i>	<i>max</i>
1	0.84	10.36	0.03	0.37
2	3.92	13.44	0.14	0.48
3	3.08	12.32	0.11	0.44
4	5.88	11.20	0.21	0.40

**Примітка.** Обмеження інгредієнтів композиції відповідно на нижньому і верхньому рівнях:  $0 \leq X_i^{\min} \leq X_i \leq X_i^{\max} \leq 1$  ( $i = 1, 2, \dots, k$ ). При цьому інгредієнти  $X_1$  і  $X_4$  за хімічним складом відповідають алкенмалеїновому полімеру, зокрема  $X_1$  – кількість полімеру, що введена на початку технологічного процесу наповнювання, а  $X_4$  – на завершальній стадії гідрофобізації.

Для визначення коефіцієнтів математичної моделі (3.7) проведена апроксимація експериментальних даних за синтезованим планом. При цьому задачею планування експерименту було отримання максимально теоретично можливого обсягу інформації при мінімальній кількості дослідів з врахуванням умови нормування складу суміші (2.2), а також важливої вимоги наявності у суміші всіх інгредієнтів.

Кількість експериментальних даних суттєво скорочується при використанні алгоритму модифікованого методу Макліна-Андерсона [34], який передбачає перебирання усіх можливих комбінацій (їх понад  $10^9$ )  $N$  теоретичних точок кандидатів<sup>9</sup>, відібраних за

<sup>9</sup> Загальна кількість комбінацій точок кандидатів  $N$  може бути оцінена за теорією імовірності:  $C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}$ .

алгоритмом Макліна-Андерсона [111], за умови<sup>10</sup>  $\det|D| \rightarrow \min$ . При цьому для встановлення коефіцієнтів моделі (3.7) використовується мінімально необхідна кількість експериментальних точок  $n = 10$ . Синтезований оптимальний план експерименту в обмеженій ділянці синтезу (таблиця 3.13) протягом 23,86 год наведений в таблиці 3.14.

Таблиця 3.14 – План експерименту

Інгреді- єнти	Склад суміші в експериментальній точці									
	2	3	4	5	10	12	14	27	29	34
$x_1$	0.210	0.200	0.030	0.030	0.030	0.370	0.190	0.370	0.030	0.225
$x_2$	0.140	0.480	0.460	0.320	0.140	0.140	0.140	0.225	0.480	0.335
$x_3$	0.440	0.110	0.110	0.440	0.440	0.110	0.270	0.195	0.195	0.110
$x_4$	0.210	0.210	0.400	0.210	0.390	0.380	0.400	0.210	0.295	0.330

Реалізація синтезованого плану дала можливість отримати експериментальні дані, що характеризують вплив складу наповнювально-гідрофобізуючої композиції АМ-АС на технологіко-фізико-хімічні властивості велюру нутрії (таблиця 3.15).

Таблиця 3.15 – Властивості гідрофобізованого хутрового велюру

Показ- ник	Значення показника в експериментальних точках									
	2	3	4	5	10	12	14	27	29	34
$y_1$	79.2	88.5	73.4	78.6	65.3	87.1	89.4	88.3	79.1	93.0
$y_2$	1390.0	1260.0	1630.0	1370.0	1840.0	1565.0	1780.0	1353.0	1410.0	1560.0
$y_3$	106.2	102.4	103.8	101.5	102.3	104.3	105.3	104.7	104.5	106.1

Шукані коефіцієнти математичної моделі (3.7) визначались апроксимацією експериментальних даних, наведених в таблицях 3.14

---

<sup>10)</sup> Дисперсійна матриця комбінації точок-кандидатів  $D = (F^T F)^{-1}$ , де  $F$  – матриця плану експерименту розмірністю  $n \times t$ ;  $t$  – кількість коефіцієнтів моделі.

і 3.15, за методом найменших квадратів. На основі отриманих даних експериментів за згаданими вище технолого-фізико-хімічними показниками властивостей велюру нутрії залежно від складу композиції АМ-АС побудована математична модель (3.8):

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{y}_1 = -117.2034906 x_1 + 1.92375297 x_2 - 8.67427379 x_3 + 64.14648706 x_4 \\ \quad + 444.6497106 x_1 x_2 + 467.4894979 x_1 x_3 + 374.8000603 x_1 x_4 + \\ \quad + 437.5957898 x_2 x_3 + 87.20064507 x_2 x_4 + 146.8864982 x_3 x_4 \\ \hat{y}_2 = 402.3035289 x_1 - 254.5017831 x_2 + 494.9983683 x_3 + 3368.948843 x_4 \\ \quad + 3681.935211 x_1 x_2 + 1544.333049 x_1 x_3 - 1741.834756 x_1 x_4 + \\ \quad + 2510.214516 x_2 x_3 + 761.5901424 x_2 x_4 + 700.4074566 x_3 x_4 \\ \hat{y}_3 = 62.55200238 x_1 + 69.72480492 x_2 + 74.7675243 x_3 - 5.302538861 x_4 \\ \quad + 36.20884176 x_1 x_2 + 95.63320238 x_1 x_3 + 251.4894287 x_1 x_4 + \\ \quad + 23.05025504 x_2 x_3 + 264.0396943 x_2 x_4 + 230.9960487 x_3 x_4 \end{array} \right. \quad (3.8)$$

Внаслідок оптимізації композиції методом Харрінгтона було отримано її інгредієнтний склад, мас. частин:  $x_1 = 0.149$ ,  $x_2 = 0.188$ ,  $x_3 = 0.271$ ,  $x_4 = 0.392$ . При цьому очікувані значення вихідних змінних набули значень: ефективність використання композиції  $y_1 = 89.7\%$ , тривалість динамічного водопромокання  $y_2 = 1789.0$  с, вихід площі велюру нутрії  $y_3 = 105.35\%$ .

Отже, для наповнювання-гідрофобізації 100 кг додубленого і епільованого напівфабрикату нутрії після видалення з нього вологи шляхом центрифугування необхідно витратити алкенмалеїново-акрилсинтанної композиції 19.6 кг оптимального складу: ПА-емульсії – 3.7, синтану НС-ДС – 5.3 і АМ-полімеру – 10.6. При цьому для активації процесу наповнювання необхідно витратити 2,92 кг алкенмалеїнового полімеру. Розроблена технологія формування гідрофобізованого велюру нутрії з оптимізацією складу алкенмалеїново-акрилсинтанної композиції може бути ефективно використана у виробництвах виготовлення овчинно-шубних

матеріалів підвищеної водостійкості. За комплексом властивостей отриманий гідрофобізований велюр нутрії придатний для виготовлення нагольних виробів різного призначення, що експлуатуватимуться в екстремальних умовах.

Оптимізований склад алкенмалеїново-акрилсинтанної композиції апробований при виготовленні гідрофобізованого велюру нутрії з сировини прісно-сухого консервування масою 19 кг. Епільований напівфабрикат шкур нутрії після хромалюмінієвого додублювання до  $T_{зв}$  90 °С обробляли композицією АМ-АС при співвідношенні мас робочого розчину і напівфабрикату 7/1. При цьому для отримання гідрофобізованого велюру нутрії в систему «робочий розчин-напівфабрикат» за температури 40–43 °С послідовно дозуються інгредієнти композиції АМ-АС. Спочатку вводиться АМ-полімер, через 15–20 хв – наповнювальна суміш емульсія Melio Resin A-821 і продукт синтезу 2-нафтолсульфоїкислоти з діоксидифенілсульфоном. Ще через 1,0 год – решту гідрофобізуючого АМ-полімеру. Загальна тривалість процесу наповнювання-гідрофобізації складала 2,5 годин. Потім напівфабрикат обробляється за діючою технологією, що включає сушильно-зволожувальні та оздоблювальні процеси і операції, до готового матеріалу.

За контрольним варіантом технології оброблення велюру нутрій відрізнялося від розробленої відсутністю процесів наповнювання-гідрофобізації, а жирування виконується електролітостійкою емульсією продукту Trupol RA фірми Trumpler (Німеччина) за температури 38–40 °С з витратою жирувального реагенту 2,5 г/дм<sup>3</sup> протягом 1 години.

Результати визначення фізико-хімічних властивостей гідрофобізованого велюру нутрії наведені в таблиці 3.16 [112]. Ефективність процесу гідрофобізації велюру нутрії з використанням композиції АМ-АС полягає у суттєвому підвищенні тривалості динамічного водопомокання, порівняно з матеріалом, отриманим за

контрольною технологією. При цьому збільшується ефективність використання композиції АМ-АС, а також вихід площі матеріалу. Разом з тим спостерігається підвищення товщини шкірної тканини гідрофобізованого велюру нутрії і, відповідно, однорідності матеріалу за топографічними ділянками, що сприяє ефективнішому використанню його площі при виготовленні виробів. Водночас за деформаційними властивостями гідрофобізований велюр нутрії переважає матеріал, отриманий за контрольним варіантом оброблення.

Таблиця 3.16 – Фізико-хімічні властивості хутрового велюру нутрії

Показник	Велюр нутрії, отриманий за технологією	
	розробленою	контрольною
Динамічне водопомокання, с	1800	25
Ефективність використання композиції, %	87,2	79,3
Вихід площі, %	105.6	100.0
Товщина шкірної тканини, мм	1.22	1.06
Межа міцності при розтягуванні, МПа	1.2	1.09
Подовження відносно при розриванні, %	62.0	59.0
Відносне подовження шкірної тканини при напруженні 4,9 МПа, %, повне	28.0	22.0
– пружне	17.5	13.0
– залишкове	10.5	9.0
Пористість шкірної тканини, %	62.0	65.0

На основі проведених випробовувань технології використання алкенмалеїново-акрилсинтанної композиції при наповнюванні велюру нутрії можна вважати, що розроблена технологія формування гідрофобізованого велюру нутрії може бути використана для розширення асортименту хутрової сировини і велюрових матеріалів для виготовлення виробів, що експлуатуються в умовах підвищеної вологості.

Для отримання водостійкого хутрового велюру овчини використано метод розпилення розчину алкенмалеїнового полімеру, що дало можливість спростити технологію його гідрофобізації [113, 114]. Отриманий напівфабрикат овчини після сушильно-зволожувально-деформаційних процесів і операцій обробляється водно-органічною дисперсією гідрофобізуючої композиції 10 % концентрації шляхом розпилення з наступною її фіксацією алюмокалієвим галуном 1 % концентрації у перерахунку на  $Al_2O_3$  з витратами відповідно 0,3–2 і 0,2 г/дм<sup>2</sup>. Після цього зразки отриманого велюру овчини залишаються під поліетиленовою плівкою на пролежування протягом 12 год. Потім зразки овчини деформуються розтягуванням вручну, підсушуються за температури 40–45 °С до вологості 12–15 %.

Результати дослідження фізико-хімічних властивостей гідрофобізованого хутрового велюру наведені в таблицях 3.17, 3.18. Як видно з таблиці 3.17 спостерігається підвищення водостійкості велюру зі збільшенням витрат алкенмалеїнової композиції до 1,0 г/дм<sup>2</sup>, яка в подальшому залишається незмінною. Це виражається у зменшенні величини намокання шкірної тканини овчини, підвищенні крайового кута змочування і тривалості всмоктування краплі води. При цьому намокання гідрофобізованої овчини порівняно з контрольним варіантом через 2 і 24 год є меншим в 1,7–1,9 рази, а тривалість динамічного водопромокання для шкірної тканини гідрофобізованого велюру більше ніж в 50 раз перевищує відповідне значення овчин, отриманих за діючою технологією.

Екстремальна залежність пористості від концентрації використаної композиції може бути зумовлена частковим зниженням взаємодії між гідрофільними ділянками, що модифіковані молекулами алкенмалеїнового полімеру після видалення вологи і збільшення внаслідок цього міжструктурних відстаней. Надмірна витрата композиції спричиняє відкладання її в порах, що сприяє

зменшенню цього показника. Аналогічним чином змінюється і повітропроникність.

Таблиця 3.17 – **Фізико-хімічні властивості гідрофобізованого хутрового велюру**

Показник	Витрата, г/дм <sup>2</sup> , композиції					
	алкенмалеїнової					Trupol RA
	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0
Пористість, %	58	65	69	62	59	56
Всмоктування краплі води, хв	58	65	86	84	85	0,5
Крайовий кут змочування, град, через хв: 1 30	116	128	137	136	138	—
	103	112	122	120	—	—
Динамічне водопромокання, хв	18	22	28	28	29	0,5
Намокання, %, через год: 2 24	146	135	130	127	130	248
	193	166	162	168	171	270
Паропроникність відносна, %	31,0	37,0	32,5	27,0	20,0	43,0
Повітропроникність відносна, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·год)	56,0	60	64	68,0	57,0	63,0

Таблиця 3.18 – **Фізико-механічні властивості хутрового велюру**

Показник	Витрата, г/дм <sup>2</sup>					
	алкенмалеїнової композиції					Trupol RA
	0,3	0,6	1,0	1,5	2,0	2,0
Межа міцності при розриванні, МПа	11,2	11,9	12,6	12,2	12,5	10,4
Подовження при напруженні 4,9 МПа, %	33,0	35,0	38,0	36,0	33,0	35,0
Подовження відносне, %, при розриванні залишкове	64,0	66,0	72,0	69,0	60,0	58,0
	15,0	18,0	19,0	21,0	17,0	16,0

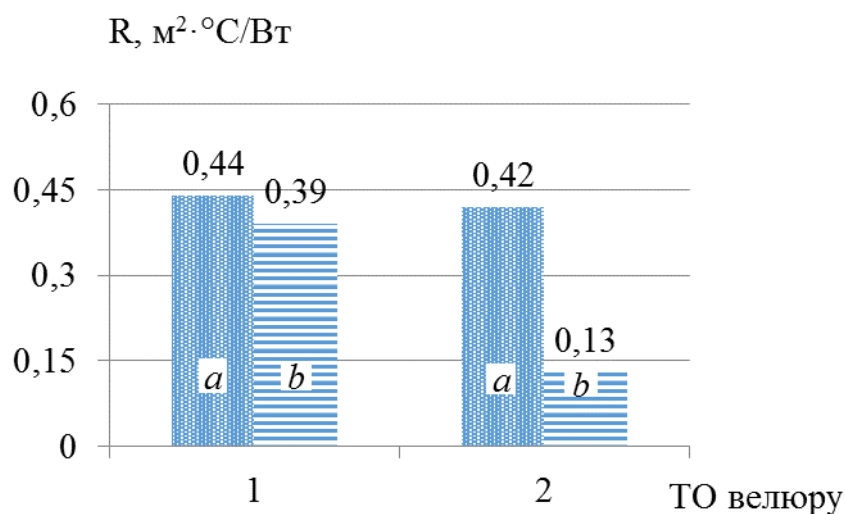
Характер зміни паропроникності взагалі корелює із пористістю, що відповідає механізму проходження вологи через товщу шкірної тканини зразка велюру овчини шляхом сорбції-десорбції молекул води під дією градієнта тиску. Максимальне значення паропроникності спостерігається за витрати алкенмалеїнової композиції  $0,6 \text{ г/дм}^2$ , що свідчить про неадекватність впливу гідрофобності й пористості структури хутрового велюру на цей показник.

Гідрофобізація шкірної тканини велюру овчини виявляє пластифікаційну дію алкенмалеїнової композиції на фізико-механічні властивості напівфабрикату (таблиця 3.18). При збільшенні концентрації гідрофобізуючої композиції спостерігається підсилюючий конформаційно-орієнтаційний вплив сорбованих молекул модифікатора на структуру напівфабрикату, що виявляється в підвищенні межі міцності й подовження при витраті композиції до  $1,0 \text{ г/дм}^2$ . Це обумовлено ослабленням міжфібрилярних взаємодій над орієнтаційним впливом молекул модифікатора, що супроводжується стабілізацією цих показників. При цьому відносно залишкове подовження виявляє подібну залежність.

Отже, отриманий хутровий велюр овчини за розробленою технологією характеризується комплексом підвищених фізико-механічних властивостей і водостійкості порівняно з хутровим велюром отриманим за діючою технологією.

Суттєвий вплив на теплозахисні властивості хутрового велюру має стан волосяного покриву [114]. Про це свідчить незначна різниця сумарного теплового опору гідрофобізованого хутрового велюру до і після гідрооброблення. В той час як хутровий велюр отриманий жируванням напівфабрикату емульсією I-12A характеризується зменшенням цього показника в 3,2 рази (рисунок 3.6).





**Примітка 1.** Тип оброблення (ТО) велюру: 1 – АМ полімер, 2 – емульсія І-12А+ПАР.

**Примітка 2.** Стан хутрового велюру: *a* і *b* – відповідно до *i* після гідрооброблення.

Рисунок 3.6 – Залежність сумарного теплового опору від типу оброблення та стану хутрового велюру

Теплозахисний ефект гідрофобізованого хутрового велюру зумовлений суттєвим вкладом гідрофобізації шкірної тканини, яка захищає волосяний покрив від намокання, в теплоізоляційні властивості модифікованого хутрового велюру. Такий хутровий матеріал при використанні для одягових виробів надає їм підвищених теплозахисних властивостей в процесі їх експлуатації.

Отже, завдяки гідрофобізації хутрового напівфабрикату овчини розпиленням алкенмалеїнової композиції встановлено складу можна отримати хутровий велюр овчини з підвищеною стійкістю до водопромокання. Отриманий велюр овчини відповідає вимогам ТУ 17-20-38-89 «Велюр меховой. Технические условия».

Технологія гідрофобізації хутрового велюру з овчини апробована на сировині напівгрубововняних овчин (таблиця Б.2) прісно-сухого консервування. Отриманий дублений напівфабрикат за

діючою технологією після 12 год пролежування і вологого шліфування овчини на міздрильній машині з тупими ножами додатково обробляли хромовим дубителем основністю 35–40 % у перерахунку на оксид хрому (III) – 4 г/дм<sup>3</sup> та алюмокалієвим галуном – 7 г/дм<sup>3</sup>, який додається через 1 год від початку процесу.

Додублювання овчин завершується за досягнення температури зварювання напівфабрикату 90 °С. Подальші процеси і операції до повітряно-сухого матеріалу виконуються за діючою технологією.

Жирування-гідрофобізацію хутрового велюру проводиться аналогічним наведеним вище складом за технологією [114], що передбачає зволоження напівфабрикату шляхом послідовного розпилювання 10 % водно-органічної дисперсії алкенмалеїнової композиції та алюмокалієвого галуну 1% концентрації у перерахунку на  $Al_2O_3$  з витратою відповідно 60 і 20 г/м<sup>2</sup> на шкірну тканину овчини. Отриманий напівфабрикат овчин після пролежування у штабелі протягом 12–24 год підлягає низці фізико-механічних оброблень – відкатуванню, розбиванню на машині РМ-2 та витягувально-м'якшильній машині «Mollisana» фірми Svit (Чехія), розчісуванню, стриженню, підсушуванню, знежирюванню, шліфуванню абразивною шкуркою зернистості № 4. Потім хутровий велюр знепилюється у протрушувальному барабані та укладається ворс жорсткою щіткою у напрямку від огузку до воротка. У контрольному варіанті технології при жируванні використовується емульсія Tropol RA.

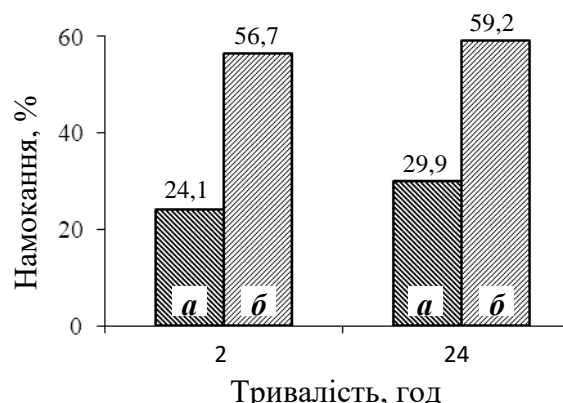
Для визначення фізико-механічних властивостей хутрового велюру використані цілі шкури овчин та спеціальні затискачі до розривної машини [22]. Фізико-хімічні властивості гідрофобізованого хутрового велюру наведені в таблиці 3.19 і рисунках 3.3, 3.7. Гідрофобізований велюр порівняно з негідрофобізованим матеріалом, отриманим за діючою технологією, має більший на 16 % вміст речовин екстрагованих органічними

розчинниками (таблиця 3.19). При цьому водопоглинання у статичних умовах шкірної тканини велюру через 2 год зменшується у 2,3 рази (рисунок 3.7) порівняно з негідрофобізованим матеріалом, а через 24 год маса зразків зростає відповідно на 24 % і 4,4 %. Це свідчить про ефективну гідрофобізацію структури шкірної тканини хутрового велюру, отриманого за розробленою технологією. Водночас паропроникність отриманого хутрового велюру в деякій мірі зменшується, що може бути обумовлено складним механізмом адсорбції-десорбції молекул води при їх дифузії через матеріал, пов'язаним з гідрофобністю і пористістю гідрофобізованого хутрового велюру.

Таблиця 3.19 – Фізико-хімічні властивості гідрофобізованого хутрового велюру

Показник	Велюр	
	гідрофобізований	за діючою технологією
Вміст інгредієнтів, мас. %, вологи	11,35	13,12
– оксиду хрому	3,67	3,43
– золи	7,16	6,18
– РЕОР	13,69	14,31
– голинної речовини	64,30	65,18
Динамічне водопромокання, хв, за швидкості деформування, хв <sup>-1</sup> , 70	27	0,4
Навантаження при розриванні цілої овчини площею понад 40 дм <sup>2</sup> , Н	227	204
Подовження повне цілих овчин при напруженні 9,81 МПа, %	36	31
Паропроникність, 10 <sup>-6</sup> кг/(м <sup>2</sup> ·с)	4,67	5,78
Пористість, %	59	56

**Примітка.** Вміст інгредієнтів наведено у перерахунку на абсолютно суху речовину.



**Примітка.** Хутровий велюр овчини: *a* – гідрофобізований; *б* – отриманий за діючою технологією.

**Рисунок 3.7 – Залежність намокання шкірної тканини хутрового велюру від тривалості його контакту з водою**

Зі збільшенням швидкості деформування тривалість промокання шкірної тканини гідрофобізованого велюру, як і шкіри (рисунок 3.3), зменшується, але у меншій мірі порівняно зі шкіряним матеріалом. Це може бути обумовлено підвищеною мобільністю гідрофобізованих елементів шкірної тканини. За комплексом міцнісно-деформаційних властивостей гідрофобізований хутровий велюр характеризується підвищеними значеннями показників відповідно на 11 і 16 %. Слід відзначити, що отриманий гідрофобізований велюр овчини має вищу міцність на 27 Н порівняно з технічними вимогами до хутрового матеріалу для виготовлення зимових головних уборів військового призначення [115].

Таким чином, розроблена і апробована технологія гідрофобізації хутрового велюру овчини з використанням технології розпилення алкенмалеїнової композиції у напіввиробничих умовах забезпечує виготовлення велюру стійкого до зовнішніх впливів,

властивості якого за фізико-хімічними показниками відповідають технічним вимогам до хутрових матеріалів.

Одержані результати гідрофобізації хутрового велюру з комплексом необхідних споживних властивостей свідчать про можливість розширення асортименту матеріалів з овчинно-шубної сировини (Додаток Б). Розроблені технології виготовлення водостійких хутрових матеріалів із сировини шкур овчини і нутрії з використанням алкенмалеїнового полімеру забезпечують формування велюрових матеріалів з комплексом теплофізичних, гігієнічних та фізико-механічних властивостей, які відповідають вимогам відповідних стандартів. Виготовлені хутрові вироби з гідрофобізованого велюру нутрії будуть придатні для експлуатації в умовах підвищеної вологості. Проведена оптимізація складу наповнювально-гідрофобізуючої композиції шкірної тканини нутрії та апробація технології виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру в промислових умовах. Впровадження розроблених технологій гідрофобізації хутрових велюрових матеріалів сприятиме суттєвому розширенню асортименту водостійких хутрових матеріалів.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Anatolii Danylkovych & Olena Korotych (edited by). Resource-saving technologies for the production of elastic leather materials: Collective monograph. Riga, Latvia: Baltija Publishing, 2020, 420 p.
2. Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних та хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів [у 2 ч.] : монографія, Ч. I / за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2011. 438 с.
3. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри : навч. посібник / під ред. А. Г. Данилковича. Київ: Фенікс, 2009. 580 с.
4. Danylkovych A., Lishchuk V. and Romaniuk O. Use of electrochemically activated aqueous solutions in the manufacture of fur materials. *SpringerPlus*. 2016, 5:214. P. 1–11.
5. Danylkovych A., Hryshchenko I., Zvarych I. New effective ecology-oriented technologies of leather and fur materials production: monograph. Kyiv: Svit Uspihu, 2019, 304 p.
6. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Зварич І. Т. Ефективні екологічноорієнтовані технології виробництва хутрових і шкіряних матеріалів: монографія. Київ: Світ успіху, 2018, 352 с.
7. Грищенко И. М., Данилкович А. Г., Зварич И. Т. Новые эффективные экологоориентированные технологии производства меховых и кожевенных материалов: монографія. Київ: Світ успіху, 2018, 320 с.
8. Спосіб одержання питної і лікувальної води : пат. № 49551 Україна : МПК<sup>6</sup> C02F 1/46 / Апуховський А. Й., Крутов В. Д., Косінов Б. Д.; заявл. 25.12.2001 ; опубл. 16.09.2002, Бюл. № 9.
9. Пристрій для одержання кремнієвої води : пат. № 19633 Україна : МПК C02F 1/46 / Потапенко С. І., Костюк О. М., Костюк І. О., Марінченко В. О.; заявл. 17.07.2006 ; опубл. 15.12.2006, Бюл. № 12.

10. Грищенко И. М., Данилкович А. Г., Зварич И. Т. Особенности технологий обработки мехового сырья. В монографии: Новые эффективные экологоориентированные технологии производства меховых и кожевенных материалов. Киев : Світ Успіху, 2018. 320 с.
11. Bordun I. M., Ptashnyk V. V. Vplyv umov zberihannia na protsesy relaksatsii u elektrokhimichno aktyvovanii vodi. *Vstochno-Evropeiskyi zhurnal peredovykh tekhnolohii*. 2012. № 1/6(55). S. 27–30.
12. Основи колоїдної хімії: фізико-хімія поверхневих явищ і дисперсних систем / Мчедлов-Петросян М. О., Лебідь В. І., Гладкова О. М. та ін. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2004. 300 с.
13. Айлер Р. Химия кремнезема. Москва : Мир, 1982. Ч. 1. 416 с.
14. Нековаль І. В., Казанюк Т. В. Фармакологія: підручник. 4-е вид., виправл. Київ : ВСВ «Медицина», 2011. 520 с.
15. Hemingway R. W. and Karchesy J. J. ed. by. Chemistry and significance of condensed tannins. Plenum Press, New York. 1989. P. 47–60.
16. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. URL: <http://chem21.info/info/505338/> (дата обращения: 27.12.2020).
17. Справочник кожевника (сырьё и материалы) / Под ред. Зурабяна К. М. Москва : Легкая и пищевая промышленность, 1984. 384 с.
18. Варбанець Л. Д., Авдіюк К. В., Борзова Н. В. Мікробні  $\alpha$ -амілази: виділення, властивості, практичне застосування. URL : [http://nbuv.gov.ua/UJRN/biot\\_2008\\_1\\_2\\_6](http://nbuv.gov.ua/UJRN/biot_2008_1_2_6) (дата звернення: 27.12.2020).
19. Danylkovych A., Lishchuk V. and Shakhnovsky A. Improvement of structure determining qualitative characteristics of hydrophobized velour. *Vlákna a textil (Fibres and Textiles)*. 2020. V. 27. Is. 3. P. 41–48.
20. Danylkovych A. H., Korotych O. I., and Romaniuk O. O. Regeneration of Raw Hide Water Balance by Electrochemically Activated Water. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 2020, Vol. CXV, No 10. P. 355–364.

21. Технологічна методика виробництва шкір різноманітного асортименту для верху взуття і підкладки взуття, галантерейних виробів із шкур великої рогатої худоби та кінських. Київ : АТ Чинбар, 2003. 64 с.
22. Данилкович А. Г. Практикум з хімії і технології шкіри та хутра. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
23. Kaplan N. and Colowick N. (ed.). Preparation and assay of substrates, volume 3. Academic Press 1957: New York – London; in: Methods in enzymology, edited by Moore S. and Stein W.
24. Gouldstein Dzh., Nyubery D., Echlyn P., et al. Scanning electron microscopy and microanalysis (in Russian). Moscow : Mir, 1984.
25. Paulik F., Paulik J., and Erdey L. Zeitschrift fur analytische Chemie. 160 (1958). 241 p.
26. Rabek Ya. Experimental methods in chemistry of polymer (in Russian). Moscow : Mir, 1983. 340 p.
27. Данилкович А. Г., Чурсин В. И. Аналитический контроль в производстве кожи и меха: лабораторный практикум. Москва : НИЦ Инфра-М, 2016. 176 с.
28. Greener J., Abbasi B., Kumacheva E. Attenuated total reflection Fourier transform spectroscopy for on-chip monitoring of solute concentrations. Lab Chip, 2010. Vol. 10. P. 1561–1566.
29. Falcão, L., Araújo, M. E. M. Tannins characterization in historic leathers by complementary analytical techniques ATR-FTIR, UV-Vis and chemical tests. *J. Cult. Herit.* 2013. Vol. 14. P. 499–508
30. Arianna Riccia , Kenneth J. Olejarb , Giuseppina P. Parpinelloa, Paul A. Kilmartinb & Andrea Versari Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins. *Applied Spectroscopy Reviews.* 2015, Vol. 50. P. 407–442.
31. Бёккер Ю. Спектроскопия. Пер. с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. Москва : Техносфера, 2009. 528 с.
32. Basic principles of particle size analysis: Technical paper /written by Dr. Alan Rawle; Malvern instruments Limited. 8 p.



33. EN ISO 14268. Leather – Physical and mechanical tests – Determination of water vapor permeability, 2004.
34. Danylkovych, A. H., Korotych, O. I.; Optimization of Leather Filling Composition Containing SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 2019, 114, 333–343.
35. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учеб. пособие. 2 изд. Москва: Высш. шк., 1985. 318 с.
36. Новик Ф. С. Планирование эксперимента на симплексе при изучении металлических систем. Москва: Металлургия, 1985. 256 с.
37. Статюха, Г. О., Складаний Д. М., Бондаренко О. С. Вступ до планування оптимального експерименту: навч. посібник. Київ: ІВЦ «Політехніка», 2011. 124 с.
38. Danylkovych A. H., Bilinskii S. A., Lishchuk V. I. Optimization of the Filling-Greasing Process of the Leather Semi-Finished Products with the use of Nano-Silica. *Der Chemica Sinica*. 2018. 9(1). P. 560–569.
39. Danylkovych A., Lishchuk V., Zhyhotsky O. Structural Transformations of Collagen Containing Raw Materials under Alkaline Treatment. *Chemistry & Chemical technology*. 2016. Vol. 10, No. 3. P. 379–385.
40. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Фізико-хімічні основи лужної обробки дерми / Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів. Київ : Фенікс, 2011. С. 39–133.
41. Михайлов А. Н. Коллаген кожного покрова и основы его переработки. Москва : Легкая инд., 1971. 528 с.
42. Ліщук В. І., Данилкович А. Г. Фізико-хімічні аспекти формування структури голини. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну*. 2005, № 2. С. 59–68.
43. Ліщук В. І., Данилкович А. Г., Жигоцький О. Г. Структура і хімічна активність колагену і кератину в технологічних процесах. *Легка промисловість*. 2011, № 2. С. 27–30.

44. A New Defect on Leather: Microbial Bio-Film / B. H. Cadirci, H. Ozgunay, C. Vural, O. Yilmaz. *J. Am. Leather Chem. Assoc.* 2010, 105. P. 129–134.
45. Basford John. The soaking unhairing and liming process. Pt 1. The practicalities of the soaking process. *World Leather.* 2006. 19. No 7. P. 23–26.
46. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини : пат. 68772А Україна, МПК<sup>7</sup> С14С 1/06 / Стрембулевич Л. В., Ліщук В. І., Бехарський В. Й. та ін. ; заявл. 23.10.2003; опубл. 16.08.2004, Бюл. № 8.
47. Спосіб зневолошування-зоління шкіряної сировини : пат. 11907 Україна, МПК<sup>7</sup> E21С 27/32, С14С 1/06 / Ліщук В. І., Данилкович А. Г. ; заявл. 07.07.2005; опубл. 16.01.2006, Бюл. № 1.
48. Данилкович А. Г., Романюк О. О. Ферментна обробка шкіряного напівфабрикату в процесі м'якшення. *Восточно-Європейський журнал передавх технологий.* 2014, № 3/6 (69). 23–27.
49. Данилкович А. Г., Романюк О. О., Стаценко Д. В. Формирование пористой структуры кожи под воздействием электроактивированных растворов протеолитических ферментов. *Кожа и мех в XXI веке : технология качество, экология, образование: материалы IX Междун. науч.-практ. конф. Улан-Удэ : Изд-во ВСГУТУ, 2013. С. 42–48.*
50. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Сучасне виробництво хутра ; за ред. А. Г. Данилковича. Київ : Фенікс, 2015. 320 с.
51. Gryschenko I., Danylkovych A., Zvarych I. Features of processing technologies of raw furs. Monograph : New effective ecology-oriented technologies of leather and fur materials production. Kyiv : Svit Uspichu, 2019. 304 p.
52. Данилкович А. Г., Романюк О. О. Удосконалення технології виготовлення хутрового велюру за допомогою електрохімічно активованої води. *Вісник ХНУ. Технічні науки.* 2020. Вип. 3.

- C. 215–221.
53. Danylkovych A., Lischuk V., Zhyhotsky O. Structuring of Collagen of the Dermis During Rawhide Formation. *Chemistry & Chemical technology*. 2017. Vol. 11, No. 1. P. 81–91.
  54. Heidemann E. Überlegungen, wie die Massen von Gerbstoffen und Fetten in der Kollagenstruktur eingelagert werden. *Das Leder*. 1995. No. 6. S. 149–154.
  55. Никитин В. Н., Перский Е. Э., Утевская Л. А. Возрастная и эволюционная биохимия коллагеновых структур. Киев : Наукова думка. 1977. 280 с.
  56. Михайлов А. Н. Химия дубящих веществ и процессов дубления. Москва : Гизлегпром, 1953. 794 с.
  57. Данилкович А. Г. Розробка технології безхромового формування лимарно-сідельної шкіри. *Наук. вісник ПУСКУ*. 2009, № 1. С. 52–54.
  58. Данилкович А. Г. Формування і стабілізація структури дерми / Екологічно орієнтовані технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів для створення конкурентоспроможних товарів. Київ : Фенікс, 2011. С. 134–265.
  59. Методика виробництва юхти взуттєвої хромсинтанрослинного дублення зі шкір великої рогатої худоби на Київському орендному підприємстві «Чинбар». Київ, 1992. 48 с.
  60. Спосіб дублення хромових шкір : пат. 36805А Україна : МПК<sup>6</sup> С14С 3/00 / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.
  61. Спосіб обробки хутрових шкір : пат. 36806А Україна : МПК<sup>6</sup> С14С 3/00 / Данилкович А. Г., Сідляр Ю. Р. ; заявл. 10.02.2000; опубл. 16.04.2001, Бюл. № 3.
  62. Грищенко І. М., Данилкович А. Г., Первая Н. В. Дослідження функціонально-експлуатаційних властивостей шкіри для верху взуття. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2019, № 4. С. 55–61.
  63. EN ISO 2419. Leather – Physical and mechanical tests – Sample preparation and conditioning, 2006.

64. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Комплексне формування шкіри з використанням рослинних дубителів : монографія. Рига, Латвія : “Baltija Publishing”, 2020. 180 с.
65. EN ISO 14268. Leather – Physical and mechanical tests – Determination of water vapor permeability, 2004.
66. Варбанець Л. Д., Авдіюк К. В., Борзова Н. В. Мікробні  $\alpha$ -амілази: виділення, властивості, практичне застосування [Електронний ресурс]. URL: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/biot\\_2008\\_1\\_2\\_6](http://nbuv.gov.ua/UJRN/biot_2008_1_2_6) (дата звернення: 06.01.2021).
67. Danylkovych A., Bilinskiy S., Potach Yu. Plasticification of leather semifinished chrome tanning using biocatalytic modifier. *EUREKA: Physics and Engineering*. 2018, No 1. P. 12–18.
68. Данилкович А. Г., Білінський С. О., Кудзієва С. Ю. Використання високодисперсного оксиду кремнію в технології виготовлення шкіряного напівфабрикату. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016. № 6. С. 112–116.
69. Kleban M. Ecological aspects of retanning agents. *JALCA*. 2002. № 1. Vol. 97. P. 8–13.
70. Knafllic F. Latest aspects of retanning full grain leather. *JALCA*. 1981. № 9. Vol. 76. P. 320–331.
71. Lakshmiarayana Y., Jaisankar S. N., Ramalingam S., Radakrishnan G. A novel water dispersible bentonite-acrylic graft copolymer as a filler cum retanning agent. *JALCA*. 2002. № 1. Vol. 97. P. 14–22.
72. Чурсин В. И. Новые материалы для додубливания и наполнения кож. *Кож.-обув. пром-сть*. 1998. № 2. С. 28–29.
73. Островская А. В., Лутфуллина Г. Г., Абдуллин И. Ш. Основы технологии переработки кожи и меха. Казань : КНИТУ, 2012. 220 с.
74. D`Aquino A., Barbani N., D`Elia G. et al. Combined organic tanning based on mimosa and oxazolidine : development of a semi-industrial scale process for high-quality bovine upper leather. *SLTC*. 2013. Vol. 1. N 1. P. 9–15.

75. Данилкович А. Г., Білінський С. О. Застосування нано-SiO<sub>2</sub> в технології виробництва еластичних шкір. *Наукові праці НУХТ*. 2019. Т. 25, № 2. С. 48–57.
76. Епоксидні наноккомпозити. Структура та властивості / В. Д. Мишак та ін. *Полімерний журнал*. 2008. Т. 30. С. 144–151.
77. Данилкович А. Г. Основні матеріали і технології виробництва шкіри. Київ : Фенікс, 2016. 175 с.
78. Данилкович А. Г., Сангінова О. В. Оптимізація складу наповнювальної композиції для шкіряного матеріалу. *Зб наук. статей 7 міжнар. науково-практ. конф. "Компют. моделюв. в хімії, технологіях і системах сталого розвитку"*, травень 5–6, 2019. С. 264–271.
79. Зедгинидзе И. Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем. Москва : Наука, 1976. 392с.
80. Branovitskaia S. V., Medvedev R. B., Fialkov Yu. A. Vychislitelnaia matematika v khimii i khimicheskoi tekhnologii. Kiev : Vyshcha shkola. 1986. 216 p.
81. Statyukha, G., Kamal M., Petran A. The application of CAE in Polymer Processing System CHISA'98. Prague : Process System Eng., 1998. 67 p.
82. Композиція для наповнення шкіряного напівфабрикату: пат. № 116990, Україна, МПК С14С 9/00 / Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Білінський С. О. № u201613556; заявл. 29.12.2016; опубл. 12.06.2017, Бюл. 11.
83. Білінський С. О., Данилкович А. Г. Інноваційні технології виробництва еластичних шкіряних матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2018, Т. 24, № 6. С. 32–41.
84. Білінський С. О., Данилкович А. Г. Виготовлення шкір світлих кольорів з напівфабрикату хромового дублення. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018. № 4. С. 102–107.
85. Данилкович А. Г. Інноваційні технології виробництва шкіряно-хутрової продукції. Київ : Фенікс, 2018. 284 с.

86. Николаенко Г. Р. Современные методы гидрофобизации натуральных материалов лёгкой промышленности. *Вестник Казанского технического университета*. 2014. С. 79–83.
87. Meyndt Renate, Germann Heinz-Peter. The hydrophobing of chrome-free leather. *World Leather*. 2007. No 8. 49–50, 52–54.
88. Оценка эффективности препаратов для поверхностной гидрофобизации спилка / З. К. Низамова, М. В. Калинин, Н. В. Евсюкова и др. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2012. № 2. С. 18–19.
89. Гидрофобизация кожевенно-мехового полуфабриката фторсодержащими функциональными силанами и силоксанами / Н. В. Евсюкова, И. В. Воробьёва, Л. М. Полухина и др. *Дизайн и технологии*. 2009. № 11. С. 68–72.
90. Dahmen K., Mertens R. Use of siloxane copolymers for treating leather and pelts. *Leather Sci. Abstr.* 1995. № 1. С. 9–10.
91. Kovacevic V., Babic R. Postizavanje otpornosti na vodu kože za specijalne namjene. *Koza i obuca*. 1993. 42. № 1112. С. 127–128.
92. Джураев А. М., Кадиров Т. Ж., Тошев А. Ю. Влияние гидрофобизации на эксплуатационные свойства кож для верха обуви. *Кожа и мех в XXI веке: технология, качество, экология, образование*. 2015. С. 48–54.
93. Полиэтилгидроксилоксаноакрилатные полимеры для повышения эффекта гидрофобизации / В. Н. Ахмедов, А. М. Джураев, А. Ю. Тошев и др. *Химическая технология*. 2007. Т. 5. С. 145–146.
94. О влиянии фторсодержащего соединения на гидрофобные свойства кожи / Н. В. Ермоленко, Т. И. Гурьянова, В. Е. Платонов, Г. А. Пучкина, В. П. Щербакова. *Кожевенно-обувная промышленность*. 2003. № 3. С. 30–31.
95. Способ выработки гидрофобных кож : пат. № 2404260 РФ, С14С 13/00 / Студеникин С. И., Яковлев К. П., Богомолов В. Г. и др. ; заявл. 06.11.09 ; опубл. 20.11.10.

96. Studies on waterproofing wet-white leather / Vania F. M. Silva, Mayerlys Moncada, Antonio Crispim, T. Cruz, Filipe Crispim. *Leather and Footwear Journal*. 2018. 18(2). P. 149–152.
97. Effect of fatliquoring and finishing on moisture absorption-desorption of leather / A. M. Manich, J. Barenys, L. Martínez, M. Martí, J. Carilla and A. Marsal. *Vlakna a textil (Fibres and Textiles)*. 2016, 23(3). P. 117–125.
98. Николаенко Г. Р., Шестов А. В., Куленцов Г. Н. Гидрофобизация кож специального назначения с помощью обработки неравновесной низкотемпературной плазмой. *Технології та дизайн*. 2013. № 3 (8). С. 1–8. Режим доступа: [http://nbuv.gov.ua/UJRN/td\\_2013\\_3\\_11](http://nbuv.gov.ua/UJRN/td_2013_3_11) (Дата обращения: 22.01.2021).
99. «Холодная плазма» и наноматериалы как перспективный метод повышения гигиенических свойств кож специального назначения для работников нефтегазового комплекса / Г. Н. Куленцов, С. Н. Степин, Г. Р. Николаенко и др. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. № 5. Том 16. С. 59–62.
100. An innovative solution for waterproofing. *Leather international*. 12 April, 2007. Режим доступа: <http://www.leathermag.com/features/featurean-innovative-solution-for-waterproofing-leather/> (Date of application: 22.01.2021).
101. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри, хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них : пат. на корисну модель № 38472 Україна: МПК С14С 9/00 / Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б., Мокроусова О. Р., Петко К. І. ; заяв. 08.08.2008 ; опубл. 12.01.2009, Бюл. № 1.
102. Danylkovych A. and Romaniuk O. Formation of hydrophobized leather of special purpose. *Vlakna a textil (Fibres and Textiles)*. 2020. V. 27. Is. 2. P. 24–31.
103. Спосіб гідрофобізації-жирування еластичних шкір : пат. № 134919 Україна: МПК С14С 3/00 / Данилкович А. Г. ; заявл. 29.12.2018 ; опуб. 10.06.2019, Бюл. № 11.

104. Данилкович А. Г., Ліщук В. І. Формування гідрофобізованих шкіряних і хутрових матеріалів. *Наукові праці НУХТ*. 2020, Т. 26, № 5. С. 32–40.
105. Данилкович А. Г., Ліщук В. І., Стрембулевич Л. В. Технологія обробки хутрового велюру. В кн.: *Сучасне виробництво хутра / за ред. А. Г. Данилковича*. Київ: Фенікс, 2015. С. 151–162.
106. Ринок хутряних товарів України : монографія / за ред. І. М. Грищенка. Київ: Світ Успіху, 2016. 280 с.
107. Danylkovych A., Khliebnikova N. A comprehensive analysis of consumer properties of nutria velour hydrophobicized with alkenmalein-acrylsyntane composition. *EEJET*. 2019, 3/6 (99). P. 31–36.
108. Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б. Виготовлення водостійкого хутрового матеріалу. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2020. Вип. 3. С. 209–214.
109. Данилкович А. Г., Сангінова О. В., Кулевський Е. А. Удосконалення процесів наповнювання-жирування напівфабрикату в технології виготовлення шкіри. *Зб. наук. статей 7 міжнар. науково-практ. конф. "Компют. моделюв. в хімії, технологіях і системах сталого розвитку"*, травень 5–6, 2019. С. 259–263.
110. Данилкович А. Г., Шахновський А. М. Розроблення наповнювально-гідрофобізуючої композиції у виробництві велюру зі шкурок нутрії: досвід багатопараметричної оптимізації. *Зб. наук. статей 8 міжнар. науково-практ. конф. "Компют. моделюв. в хімії, технологіях і системах сталого розвитку"*, травень 19–22, 2020. С. 161–168.
111. Anderson V. L., McLean R. A. *Design of experiments: a realistic approach*. Marcel Dekker, 1974. 418 p.
112. Danylkovych A. H., Khliebnikova N. B. Formation of hydrophobized nutria velour. *News of the national academy of sciences of the republic of Kazakhstan series Chemistry and technology*. 2020, № 5 (443). P. 46–54.
113. Данилкович А. Г., Романюк О. О., Ліщук В. І. Екологічно орієнтована технологія виготовлення гідрофобізованого хутрового велюру : колект. монографія «*Персп. матер. та іннов. технології* :



*біотехнологія, прикладна хімія та екологія»*. Київ : Світ успіху, 2020. С. 334–351.

114. Данилкович А. Г., Хлебнікова Н. Б. Модифікація колагенвмісних матеріалів для формування водостійких виробів. *Наукові праці НУХТ*. 2019. Т. 25, № 5. С. 7–14.
115. Технічні вимоги на виготовлення шапки зимової парадно-вихідної та шапки зимової повсякденної / Затв. командувач національної гвардії України генерал-полковник Аллеров Ю. В. 31.01.2018. Київ. 17 с.

## ДОДАТОК А

**АСОРТИМЕНТ ЕЛАСТИЧНИХ ШКІРЯНИХ МАТЕРІАЛІВ  
ВИРОБНИЦТВА ПРАТ «ЧИНБАР»**

В процесі виконання роботи і впровадження розроблених технологій відбувалось поступове розширення асортименту шкіряних матеріалів ПрАТ «Чинбар». На початку дев'яностих років підприємство переробляло тільки сировину ВРХ на матеріали хромового дублення для верху взуття і підкладки, комбінованого дублення – юхта і технічні шкіри. Сьогодні їх асортимент суттєво розширився і включає понад 30 найменувань, який постійно збільшується. При цьому підприємство виробляє шкіряні матеріали з сировини інших тварин.

Розроблені технології відмочувально-зольних і дубильних процесів перероблення шкіряної сировини забезпечують отримання напівфабрикату «Wet blue», який використовується для виготовлення шкіряних матеріалів широкого асортименту масового і спеціального призначення (таблиця Д.А). Шкіряні матеріали, виготовлені за розробленими технологіями, відповідають вимогам міжнародного стандарту ISO 9001:2008 «Система управління якістю. Вимоги» і тому близько 60 % експортується в країни Європейського союзу.

В асортименті продукції ПрАТ «Чинбар» 97 % шкіряних матеріалів виготовляється з самої масової сировини ВРХ. При цьому еластичні матеріали найвищої якості з лицьовою поверхнею складають понад 60 %, а з підшліфованою поверхнею – 35 %. Основна маса шкіряних матеріалів використовується для виготовлення взуттєвих виробів – повсякденних і модельних масового призначення, військових і відповідного спорядження. Значний обсяг шкіряних матеріалів, вироблених на ПрАТ «Чинбар», експортується і в країни Європи.

Таблиця А.1 – Еластичні шкіряні матеріали ПрАТ «Чинбар»

№ п/п	Найменування шкіри	Артикул	Товщина, мм	Характерні особливості; призначення
<i>1. Сировина ВРХ. Шкіра лицьова</i>				
1	Наппа	8631164154-20	0,9-1,1	високі органолептичні властивості; модельне елітне жіноче взуття та шкіргалантерейні вироби VIP класу
2	Одягова	8631164154-20	0,7-0,9	висока еластичність; сучасний одяг різних вікових груп населення
3	Семіанілін	8631164154-20	1,1-1,3	збережена структура лицьової поверхні; чоловіче взуття преміум класу
4	Софті	8631164154-20	1,1-1,3	висока еластичність; модельне жіноче та чоловіче взуття
5	Меблева	8631164154-20	1,2-1,4	оздоблення меблевих виробів
6	Автомобільна	8631164154-20	1,2-1,4	оздоблення салонів елітних марок автомобілів
7	Гламур	8631164158	1,2-1,4 1,4-1,6 1,6-1,8 1,8-2,0 2,0+	ексклюзивне виробництво (можливість нанесення малюнка); елітне взуття, галантерейні вироби VIP класу – портфелі, портмоне, обкладинки щоденників
8	Водограй	8631164154-6 8631164154-7	1,4-1,6 1,6-1,8 1,8-2,0	висока водостійкість; спеціальне військове, спортивне та робоче взуття
9	Ліра	8631164150 8631164150-6 8631164150-7	1,2-1,4 1,4 -1,6 1,6 -1,8 1,8 -2,0	військове і робоче взуття
10	Зеніт	8631164104-6 8631164104-7	1,4 -1,6 1,6 -1,8 1,8 -2,0	військове і робоче взуття

<i>Шкіра з підшліфованою лицьовою поверхнею</i>				
11	Дон	8631164154 8631164154-6 8631164154-7 8631164154-4 8631164154-2 8631164154-10	1,0-1,2 1,2 -1,4 1,4 -1,6 1,6 -1,8 1,8 -2,0	повсякденне чоловіче взуття масового призначення
12	Каліфорнія	8631164154-4-20 8631164154-2-20	0,6-0,9 1,0 -1,2 1,2 -1,4	високі органолептичні властивості, двоколірність, ефект «старої» шкіри; галантерейні вироби VIP класу – портфелі, портмоне, обкладинки щоденників
13	Канзас	8631164154-20 8631164154-4-20 8631164154-2-20	1,2 -1,4 1,4 -1,6 1,6 -1,8 1,8 -2,0	високі органолептичні властивості, художнє тиснення; амуніції для домашніх тварин, шкіргалантерейні вироби
14	Легенда	8631164150-20 8631164150-4-20 8631164150-2-20	1,2 -1,4 1,4 -1,6 1,6 -1,8 1,8 -2,0	висока м'якість і еластичність; елегантне повсякденне і спортивне чоловіче взуття
15	Велюр, Новел	8631164108 8631164108-4 8631164108-2	0,8 -1,0 1,2 -1,4	висока еластичність, насиченість кольору, елегантність; чоловіче та жіночого взуття і шкіргалантерейні вироби VIP класу, сувенірна продукція
<i>Шкіра спилкова</i>				
16	Гладка	8641114003 8641114003-6 8641114003-7 8641114003-4	1,0-1,2 1,2-1,4 1,4-1,6	повсякденне чоловіче взуття масового призначення
17	Шагрень	8641114003-6 8641114003-7	1,2-1,4 1,4-1,6	військове і робоче взуття
18	Підкладочна	8642114002-4	0,6-0,8	модельне і повсякденне взуття

## Продовження таблиці А.1

<i>2. Сировина кінська. Шкіра лицьова</i>				
19	Наппа-О	8631214154-20 8631214154-4-20 8631214154-2-20	0,6-0,8 0,8-1,0	високі органолептичні властивості – еластичність, наповненість; сучасний одяг для різних вікових груп населення, шкіргалантерейні вироби VIP класу
20	Наппа-К	8631214154-20 8631214154-4-20 8631214154-2-20	0,6-0,8 0,8-1,0	високі органолептичні властивості; модельне елітне жіноче взуття
21	Дон-К	8631214154 8631214154-4 8631214154-2	0,8-1,0 1,0-1,2	повсякденне чоловіче взуття
22	Підкладка рядова	8632214104	0,7-0,9	модельне і повсякденне взуття
<i>3. Сировина свиняча. Шкіра лицьова</i>				
23	Астар-SV	8632514104 8632514104-2 8632514104-5	0,7-0,9 0,9-1,1	високі органолептичні властивості – еластичність, м'якість, наповненість; дитяче взуття різних видів
24	Підкладка рядова	8632514104	0,7-0,9	модельне і повсякденне взуття

**Примітка.** Артикул складено за кодами галузевої класифікації продукції, в якому продукція шкіряної промисловості віднесена до 86 класу, що відображено двома першими цифрами; всі наступні цифри належать ознакам шкір: третя способу виробництва 3, 4 – відповідно хромові, спилкові; четверта – призначенню 1, 2 – верх взуття, підкладка; п'ята і шоста – виду сировини 16, 21, 51 – велика рогата худоба, кінська, свиняча; сьома – методу дублення 1, 2, 3, 4 – рослинне, хромрослинне, комбіноване, хромове і комбіноване; восьма – конфігурації шкіри 1 – цілі чи половинки; дев'ята і десята – порядку перерахувань артикулів; далі через дефіс наводяться коефіцієнти до артикулів шкір: 2, 4 – кольорові; 6, 7 – підвищених товщин; 20 – розбиті у барабані; 5 – білого кольору; 10 – з металефектом.

## ДОДАТОК Б

## АСОРТИМЕНТ ОВЧИННО-ШУБНОЇ СИРОВИНИ ТА ВИМОГИ ДО ЇЇ СОРТУВАННЯ

Таблиця Б.1 – Асортимент овчинно-шубної сировини

Овчина	Характерні ознаки
Романівська	<p>Належить до овець грубошерстних порід. Пуховий білий волос довший за товстий, пружний остьовий волос чорного кольору, що надає волосяному покриву стійкість проти зминання. Водночас м'яка поверхня волосяного покриву сіро-блакитного кольору завдяки наявності завитків пухового волосу над остьовим утворює гарну поверхню овчини. Овчина має добру густоту волосу, тонку, міцну, щільну й легку шкірну тканину.</p> <p>Розрізняють <i>пояркову овчину</i> (молодняк 5–6 місячного віку, основна товарна група) і овчину <i>дорослих тварин</i>, які залежно від якості волосяного покриву поділяють на три групи.</p> <p>Особливістю волосяного покриву романівських овець є те, що овчина дуже легка, тепла й гарна.</p>
Російська	Шкури від решти грубошерстних порід овець. Відрізняється значною кількістю пуху й відносно тонким остьовим волосом, значно краща за степову овчину.
Степова	Має значну кількість пуху та багато грубого остьового й мертвого волосу. Шкури великих розмірів, важкі, з найбільш грубим волосяним покривом рудого кольору.
Монгольська	Довгий, густий волосяний покрив.

Основна особливість грубошерстних овчин – неоднорідність – волосяного покриву, що обумовлює високі теплозахисні властивості, зносостійкість і легкість нагольних виробів. Волосяний покрив овчин складається із грубого остьового, перехідного й тонкого пухового волосся. Ступінь неоднорідності волосяного покриву неоднакова в овець різних порід.

Таблиця Б.2 – Вимоги до сортування шкур овчинної товарної групи

Товарна група і вид	Довжина вовни, см, овчини			Сорт
	вовняної	напіввовняної	низькововняної	
Овчинна: – овчина тонкорунна хутрова – напівтонкорунна хутрова	Понад 3,0	1,0–3,0	Немає	I, II, III, IV
– напівгрубововняна шубна – грубововняна шубна (руська, степова)	Понад 6,0	2,5–6,0	1,5–2,5	те саме
– романівська доросла – поярка	Понад 5,0	1,5–5,0	Немає	– " –





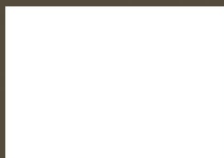
Izdevniecība “Baltija Publishing”  
Valdeķu iela 62 – 156, Rīga, LV-1058

---

Iespiests tipogrāfijā SIA “Izdevniecība “Baltija Publishing”  
Parakstīts iespiešanai: 2021. gada 4. jūnijs  
Tirāža 300 eks.

У монографії наведено дослідження основних стадій формування шкіряних і хутрових матеріалів масового і спеціального призначення. Розроблені технології передбачають використання нових хімічних реагентів, у тому числі електрохімічно активованих водних розчинів. Розглянуто вклад отриманих водостійких шкіри і хутрового велюру в розширення асортименту натуральних матеріалів спеціального призначення.

Монографію розраховано на науковців, фахівців шкіряної та хутрової галузей промисловості. Вона послужить аспірантам і магістрам профільних вищих навчальних закладів.



IZDEVNIECĪBA  
BALTIJA  
PUBLISHING