

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ТЕХНОЛОГІЙ ТА ДИЗАЙНУ

Ніконова А. В., Андреева О. А.

**РЕСУРСОЕКОНОМНА ТЕХНОЛОГІЯ ВИРОБНИЦТВА
ОДЯГОВИХ ШКІР**

Монографія

Київ 2023

УДК 675.024:675.026

Н65

Рецензенти:

В. І. Ліщук – д-р техн. наук, проф., професор кафедри технології моди Київського національного університету технологій та дизайну, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, академік Академії інженерних наук України;

О. Р. Мокроусова – д-р техн. наук, проф., професор кафедри товарознавства та митної справи Державного торговельно-економічного університету, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки;

Г. В. Сакалова – д-р техн. наук, проф., завкафедри хімії та методики навчання хімії Вінницького державного педагогічного університету імені Михайла Коцюбинського.

Рекомендовано до друку Вченою радою
Київського національного університету технологій та дизайну
(Протокол № 4 від 22.11.2023)

Н65 Ресурсоощадна технологія виробництва одягових шкір: моногр.
/ Ніконова А. В., Андрєєва О. А. Київ : КНУТД, 2023. 172 с.

ISBN 978-617-7763-28-3

Монографія присвячена розробці ресурсоощадної технології виробництва одягових шкір з овечої сировини шляхом застосування сучасних полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот у безпікельному хромовому і титановому дубленні і жирувальних препаратів у рідинному оздобленні. Визначено закономірності взаємодії колагену з полімерними і дубильними сполуками титану, а також вплив похідних малеїнової та акрилової кислот на формування структури і властивостей шкір під час мінералполімерного дублення; розроблено оптимальні параметри процесу дублення, що забезпечує отримання конкурентоспроможної продукції при зменшенні витрати сировинних, матеріальних та енергетичних ресурсів й негативного екологічного навантаження на навколишнє середовище.

УДК 675.024:675.026

ISBN 978-617-7763-28-3

© А. В. Ніконова, 2023

© О. А. Андрєєва, 2023

© КНУТД, 2023

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА	5
1 СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ОДЯГОВИХ ШКІР З ОВЧИНИ	9
1.1 Обґрунтування необхідності виробництва одягових шкір з овчини	9
1.2 Основні напрями удосконалення технології виробництва овечих шкір	12
1.2.1 Сучасні розробки з удосконалення підготовчих та передубильно-дубильних процесів	13
1.2.2 Сучасні тенденції формування споживчих властивостей шкір на стадії рідинного оздоблення	25
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ	36
2.1 Обґрунтування вибору та характеристика об'єктів дослідження	36
2.1.1 Модельні препарати колагену	38
2.1.2 Шкіряний напівфабрикат та готова шкіра	39
2.1.3 Хімічні матеріали для обробки шкіри	41
2.2 Методи дослідження	45
2.3 Методи планування експерименту та статистичної обробки даних	59
3 ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ «КОЛАГЕН-ПОЛІМЕР- ДУБИТЕЛЬ»	64
3.1 Модельні дослідження закономірностей процесів дифузії-фіксації в системі «колаген-полімер- дубитель»	64
3.2 ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії колагену з полімерами та дубильними сполуками титану	77
3.3 Вплив полімерної обробки на властивості шкіряного напівфабрикату	82
3.3.1 Дослідження закономірностей безпікельного мінерального дублення в присутності полімерних матеріалів	84
3.3.2 Дослідження впливу мінералполімерного дублення на мікроструктуру дерми	89
3.3.3 Вплив титанполімерного дублення на властивості шкіряного напівфабрикату Краст	95

4 РОЗРОБКА РЕСУРСООЩАДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ОДЯГОВИХ ШКІР З ОВЕЧОЇ СИРОВИНИ ...	100
4.1 Оптимізація процесів мінералполімерного дублення...	100
4.1.1 Визначення оптимальних параметрів хромполімерного дублення	101
4.1.2 Визначення оптимальних параметрів титанполімерного дублення	109
4.2 Екологічна оцінка технологій мінералполімерного дублення	116
4.3 Рідинне оздоблення одягових шкір мінералполімерного дублення	122
4.3.1 Дослідження властивостей жирувальних матеріалів ...	123
4.3.2 ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії колагену з дубильними сполуками хрому та жирувальними матеріалами	124
4.3.3 Вплив рідинного оздоблення на властивості шкір хромполімерного дублення	127
4.3.4 Вплив рідинного оздоблення на властивості шкір титанполімерного дублення	132
4.4 Розробка ресурсоощадної технології виробництва одягових шкір з овчини мінералполімерного дублення та виробнича апробація результатів дослідження	136
ВИСНОВКИ	145
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	147
ДОДАТОК А	163
ДОДАТОК Б	167
ДОДАТОК В	170

ПЕРЕДМОВА

Важливим аспектом сталого розвитку вітчизняного шкіряного виробництва є розробка ресурсоощадних та екологічно орієнтованих технологій виробництва конкурентоспроможної продукції сучасного асортименту. Завдяки поширеності та можливості виготовляти м'які, еластичні шкіри різноманітного призначення переробка овчини займає провідне місце у шкіряній галузі. Разом з тим, морфологічні та гістологічні особливості будови цього виду сировини обмежують ефективність його використання у шкіряному виробництві, що спричиняє нераціональне використання сировинних та матеріальних ресурсів.

Ефективним вирішенням цієї проблеми є впровадження технологій, які сприяють формуванню та наповненню структури дерми під час процесів дублення в результаті застосування сучасних реагентів різної природи. У цьому ракурсі доцільним та своєчасним є застосування полімерних матеріалів, які, взаємодіючи з колагеном та іншими застосовуваними хімічними реагентами, здатні надавати шкірі необхідні властивості без шкоди для здоров'я людини та навколишнього середовища. До таких полімерних матеріалів можна віднести матеріали нового покоління на основі ненасичених карбонових кислот (полімалеїнати та поліакрилати), вплив яких виявляється у формуванні структури, наповненості та гідротермічної стійкості дерми, інтенсифікації технологічного процесу у разі застосування під час дублення. У попередніх роботах застосування зазначених полімерів розглядалось лише при обробці шкір хромпikельного дублення з сировини великої рогатої худоби. Отже, актуальним залишається застосування полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот у ресурсоощадних технологіях виробництва шкір різного призначення з інших видів сировини при зменшеній витраті або взагалі виключенні сполук хрому, що забезпечить випуск конкурентоспроможної продукції при більш раціональному використанні сировинних, матеріальних та енергетичних ресурсів.

В основу даної роботи покладено здобутки вітчизняних та зарубіжних фахівців, які займалися удосконаленням способів формування структури та споживчих властивостей натуральних шкір на різних етапах виробництва: Шкаранди І. Т., Журавського В. А., Олійника М. М., Горбачова А. А., Андрєвої О. А., Данилковича А. Г., Касьяна Е. Є, Мокроусової О. Р., Плаван В. П., Майстренко Л. А., Anthony D. Covington, A. Candas Adiguzel Zengin, Domenico Castiello та ін.

Метою дослідження є розробка ресурсощадних технологій виробництва одягових шкір з овечої сировини сучасного асортименту шляхом сумісного застосування дубильних сполук хрому або титану із новими полімерними матеріалами на стадії дублення, а також нових жирувальних препаратів на стадії рідинного оздоблення.

Для реалізації зазначеної мети поставлено і вирішено такі завдання:

- обґрунтування доцільності удосконалення технології виготовлення шкір з овечої сировини шляхом заміни пікелювання на полімерну обробку перед дубленням сполуками хрому і титану;

- дослідження впливу умов обробки на перебіг процесів дублення та рідинного оздоблення, властивості шкіряного напівфабрикату та готової шкіри;

- визначення механізму взаємодії колагену дерми з полімерними матеріалами на основі малеїнової та акрилової кислот і дубильними сполуками титану;

- розробка технологічних параметрів хромполімерного дублення та рідинного оздоблення шкір для одягу з овчини;

- розробка технологічних параметрів титанполімерного дублення та рідинного оздоблення шкір для одягу з овчини;

- екологічна оцінка технологій мінералполімерного дублення;

- виробнича апробація розроблених технологій виробництва шкір для одягу з овчини.

Об'єкт дослідження – процеси безпікельного хромового і титанового дублення з використанням полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот.

Предмет дослідження – розробка ресурсощадних технологій виробництва шкір для одягу з овчини шляхом формування структури та властивостей дерми під час хром- і титанполімерного дублення.

Поставлені в роботі завдання вирішено за допомогою традиційних фізико-хімічних та сучасних інструментальних методів дослідження: реологічного, спектроскопічного (спектрофотометричного, лазерно-кореляційного та інфрачервоного), рентгено-флюоресцентного, мікроскопічного та електронно-зондового аналізу, а також біотестування, математичної статистики, планування експерименту.

Вирішено важливе науково-практичне завдання щодо створення ресурсощадної технологій виробництва конкурентоспроможних шкір для одягу з овечої сировини шляхом застосування полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот у процесах безпікельного хромового і титанового дублення. При цьому:

- вперше визначено закономірності взаємодії функціональних, а саме азотовмісних та гідроксильних груп колагену з полімерними і дубильними сполуками титану;

- набуло подальшого розвитку встановлення закономірностей впливу похідних малеїнової та акрилової кислот на формування структури і властивостей шкір з овчини під час хром- і титанполімерного дублення;

- розроблено оптимальні параметри технологій хром- і титанполімерного дублення з використанням методів математичного планування, які забезпечують отримання конкурентоспроможних шкір для одягу при зменшенні витрати сировинних, матеріальних та енергетичних ресурсів;

- встановлено закономірності впливу технологічних розчинів мінералполімерного дублення на навколишнє середовище.

На підставі виконаних досліджень розроблено дві ресурсощадні технології мінералполімерного дублення одягових шкір з овчини, які дозволяють отримати високоякісні шкіряні вироби при більш раціональному використанні матеріальних, сировинних та енергетичних ресурсів. Результати підтверджено впровадженням технології хромполімерного дублення та виробничими випробуваннями технології титанполімерного дублення шкір для одягу в умовах шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» (м. Київ, Україна).

Результати виконаних досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія й відображено у даній монографії.

Монографія призначена для спеціалістів та науковців, які працюють в галузі легкої промисловості, хімічної технології і споріднених сферах економіки, й може бути корисною для студентів та аспірантів, які навчаються за спеціальностями 161 – Хімічні технології та інженерія та 182 – Технології легкої промисловості.

РОЗДІЛ 1

СУЧАСНІ ТЕНДЕНЦІЇ РОЗВИТКУ ТА УДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИРОБНИЦТВА ОДЯГОВИХ ШКІР З ОВЧИНИ

1.1 Обґрунтування необхідності виробництва одягових шкір з овчини

Сучасна легка промисловість залишається важливою складовою економіки, що сприяє виробництву таких різноманітних товарів, як одяг, взуття, текстильні вироби та інші товари споживання. Умови розвитку підприємств легкої промисловості значно впливають на конкурентоспроможність цієї галузі. Однією з ключових умов успіху є впровадження інноваційних технологій. Інновації у сфері легкої промисловості відіграють ключову роль у забезпеченні стійкого розвитку галузі. Швидкі технологічні зміни та зростаюча конкуренція ставлять під загрозу традиційні методи виробництва, вимагаючи постійного пошуку інноваційних рішень. Введення новітніх технологій, процесів і матеріалів може суттєво покращити ефективність виробництва, знизити витрати та сприяти підвищенню якості продукції [1-2].

В умовах сьогодення продукція легкої промисловості, у тому числі одяг, стає не лише стратегічним товаром першої необхідності для споживача, а й засобом задоволення його естетичних потреб та соціальної ідентифікації. Поглиблення глобалізаційних процесів, розвиток світової економіки та зростання чисельності населення обумовлюють збільшення виробництва різних видів одягу, а постійна трансформація кон'юнктури світового ринку виробництва одягу під впливом індустрії моди та зміни вподобань споживача – необхідність застосування сучасних технологій і матеріалів [2-10].

Донині одним з найкращих матеріалів для пошиття одягу залишається натуральна шкіра. Завдяки унікальним фізико-хімічним та механічним

властивостям, що забезпечуються біологічним походженням сировини, натуральна шкіра має значні переваги навіть перед сучасними синтетичними матеріалами і штучними шкірозамінниками за різноманітністю, ергономічністю, гігієнічністю, зовнішнім виглядом та надійністю, що обумовлює постійно високий попит на неї у споживачів [11-12].

Формування споживчих властивостей шкіряних виробів неможливе без урахування фактору природного походження матеріалу. Придатність шкіряної сировини для виготовлення одягу обумовлюється цілою низкою чинників: видом та умовами існування тварини, особливостями будови, властивостями та станом її шкірного покриву [13-17].

Одягові шкіри різних способів дублення (мінерального, органічного, комбінованого) та оздоблення виготовляють як з традиційних (шкури овець, кіз, свиней, телят, оленів, лосів), так і з екзотичних (шкури верблюдів, кенгуру, рептилій, риб, птахів) видів сировини. Разом з тим, у багатьох країнах норми з охорони природи значно обмежують використання шкур диких тварин, через що основною сировиною для переробки залишаються шкіри свійських тварин. Тому діяльність шкіряних підприємств суттєво залежить від розвитку агропромислового комплексу, зокрема, тваринництва, що є головним постачальником шкірсиловини. Сировинні ресурси все більш визначають виробничий потенціал підприємств галузі, а їх обмеженість змушує економно ставитися до наявних запасів, розробляти нові технології та переходити на альтернативні види сировини [7, 12].

Згідно з оцінками експертів, близько 92 % всієї шкіри, виготовленої вітчизняними шкіряними підприємствами для виробництва взуття, одягу, галантерейних виробів, салонів автомобілів та меблів, є шкіри великої рогатої худоби (ВРХ), дрібної сировини та свиней [8]. Разом з тим, внаслідок загострення економічної кризи в країні виробничий потенціал промисловості значною мірою не використовується, тому у шкіряній галузі спостерігаються труднощі подальшого розвитку. Через дефіцит української сировини, викликаний скороченням поголів'я ВРХ з 25 млн. у 1990 р. до 3,6 млн. на

початок 2017 р., шкірсировина переважно завозиться по імпорту. Середня завантаженість підприємств шкіряної галузі України на сьогоднішній день складає близько 25 % паспортних потужностей при максимально розрахунковій потужності близько 50 000 т [10]. Тому українські виробники повинні спрямовувати свої зусилля як на впровадження сучасних технологій, так і на розширення сировинної бази, залучення до переробки інших видів сировини [7, 10, 13].

Як відомо, одним з поширених видів шкіряної сировини в Україні і в усьому світі є овчина. Після глобальної кризи 2008-2009 років, яка призвела до незначного зниження поголів'я овець, починаючи з 2012 р. відбулося його збільшення на 9 %. За даними Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO на світовому ринку найближчим часом очікується помірне відновлення чисельності овець [18], а відповідно з положенням, розробленим Інститутом Програми розвитку галузі вівчарства України на 2012-2025 рр., передбачено загальне збільшення кількості овець більше, ніж у 2,2 рази [19].

На території України та країн ближнього зарубіжжя розводять близько 70 порід овець [20-21]. Для виробництва шкіри використовують шкури овець, які за якістю волосяного покриву не задовольняють вимоги овчинно-шубної промисловості. Від інших видів сировини шкури овець відрізняються незначною міцністю, сильною тягучістю, великою пухкістю та жирністю шкірної тканини, що обумовлено їх особливою будовою [12,17, 22].

Овчина має тонкий епідерміс та гладку лицьову поверхню; специфічний малюнок мережівки визначається численними дрібними, рівномірно розміщеними отворами-порами у місцях виходу на поверхню шкіри волосу і протоків залоз. Дерма овечої шкіри має чіткий поділ на сосочковий та сітчастий шари. Сосочковий шар, на долю якого припадає до 70 % товщини дерми, відрізняється значною пухкістю через велику кількість волосяних сумок, сальних і потових залоз. При цьому, чим більше розвинений волосяний покрив, тим більше у дермі волосяних сумок, потових та сальних залоз, тим пухкіший та слабкіший сосочковий шар. Сітчастий шар, на який припадає

менша частина дерми, складається, головним чином, з горизонтально укладених пучків колагенових волокон, які утворюють дуже складне за характером сплетіння. Сітчастий шар побудований з пухкіших, ніж в інших тварин, пучків колагенових волокон. Видалення зі шкіри жиру, який міститься на межі сосочкового та сітчастого шарів, призводить до ослаблення зв'язку між шарами та виникнення дефекту пухлинуватості [11-12].

На якість та споживчі властивості одягового та взуттєвого шеврету суттєво впливають прижиттєві сировинні дефекти, що утворюються внаслідок механічних пошкоджень, захворювань, неналежного харчування та утримання тварин, знижуючи сортність шкірної тканини до 80 % [12]. Завдяки обґрунтованому проведенню механічних операцій, рідинних процесів та заключного оздоблення при виготовленні шкір з цього виду сировини можна значно зменшити кількість дефектів. Однак, при традиційних способах виробництва топографічні неоднорідності структури залишаються, що обумовлює низькі розкрійні властивості, недостатню міцність та наповненість готової шкіри. Через вказані особливості цей вид сировини недостатньо ефективно використовується у шкіряному виробництві [12-13, 22].

Таким чином, з огляду на наявність у нашій країні сировинних ресурсів та виробничих потужностей, проблема насичення зовнішнього та вітчизняного ринку високоякісною шкірою для одягу є актуальною і може бути вирішена шляхом більш раціонального використання овечої сировини в результаті удосконалення існуючих та розробки інноваційних технологій з використанням хімічних матеріалів нового покоління.

1.2 Основні напрями удосконалення технології виробництва овечих шкір

В умовах ринкової конкуренції виникає потреба прогнозування та забезпечення високих споживчих властивостей шкіряних матеріалів в процесі

їх виробництва. Для виготовлення одягу, взуття або шкіргалантерейних виробів необхідні такі натуральні шкіри, які б були водночас м'якими, еластичними, наповненими, міцними та формостійкими [13, 16].

Пошук оптимального співвідношення показників споживчих властивостей шкір передбачає цілеспрямоване регулювання процесів формування структури колагену не лише під час заключного оздоблення, а й на стадіях рідинної обробки шкіряного напівфабрикату, особливо у переддубильно-дубильних процесах та процесах рідинного оздоблення. Специфічність гістологічної будови і товарних властивостей овечої сировини визначають особливі вимоги до вибору хімічних матеріалів для проведення технологічних обробок.

1.2.1 Сучасні розробки з удосконалення підготовчих та переддубильно-дубильних процесів

З урахуванням значного погіршення екології навколишнього середовища створення науково-обґрунтованих ресурсощадних, екологічно орієнтованих технологій, застосування безпечних матеріалів у будь-якій сфері промисловості має велике науково-практичне значення [13,16, 23-28].

Однією з проблем шкіряного виробництва є суттєве забруднення промислових стоків великою кількістю мінеральних та органічних сполук після проведення первинної обробки, підготовчих та переддубильно-дубильних процесів у вигляді продуктів розчинення білків, сульфідів, хлоридів, сульфатів, сульфітів, ПАР і т.і. Накопичуючись у підземних водах, ці речовини змінюють природну складову ґрунтів, знижують їх родючість та придатність [26].

Переважає частка овчин, як і будь-якої іншої шкіряної сировини, надходить на переробку у законсервованому стані. Для консервування використовують як тверду сіль (переважно хлорид натрію), так і її розчини. Відновлена сіль, отримана зневодненням або випаровуванням, не

може бути використана повторно, оскільки внаслідок забруднення галофільними бактеріями сприяє погіршенню якості шкірного покриву. У зв'язку з цим пропонується спосіб консервування охолодженням до температури $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Доведено, що за такої температури більшість бактерій, які можуть викликати незворотні пошкодження шкір, стають неактивним. Разом з тим, для реалізації цього способу для підтримки відповідних температурних умов необхідне додаткове устаткування [29].

Одним із сучасних та ефективних засобів запобігання автолізу шкірної тканини в процесі зберігання є застосування препаратів рослинного походження *Acalypha* та *Azadirachta indica* з антимікробними та фунгіцидними властивостями відносно протео-, колагено- та кератинолітиків. Однак, застосування згаданих препаратів обмежено через мале поширення цих видів рослин та їх використання у медичних цілях [30-31].

Серед застосовуваних для обробки шкір антисептиків з достатньо широким спектром антимікробної дії добре зарекомендували себе препарати на основі четвертинних амонійних солей [32]. Для запобігання бактеріальної активності у консервованих шкурах авторами [33] протестовано і доведено доцільність використання четвертинних амонієвих сполук, що містять дидецилдиметилхлорид амонію (DDAC) та диметилбензилхлорид амонію, від шкодочинної дії грампозитивних і грамнегативних бактерій.

З метою отримання овечих шкір з необхідними пружно-пластичними властивостями важливо під час відмочування забезпечити не лише рівномірне обводнення структури, а й попередити бактеріальне ураження сировини, що може спричинити надмірну деструкцію колагену дерми, а у подальшому суттєво знизити міцність готової продукції.

Сучасним підходом до проведення підготовчих процесів у шкіряно-хутровому виробництві є залучення біотехнології, наприклад, для зменшення кількості або повного виключення мінеральних реагентів (тіосульфатів, сульфатів, сульфітів), інтенсифікації технологічного циклу, тому у [34-36]

пропонується використання біодеградабельних ПАР, відходів харчової промисловості тощо. Для обробки овчини у підготовчих процесах зарубіжні дослідники пропонують й деякі інші матеріали у вигляді полігліколевих простих ефірів, спиртів, карбонату натрію, пероксиду водню і т.і. [35]. Особлива увага надається ферментним препаратам. Так, у відмочувально-зольних процесах рекомендовано використовувати ензимні препарати протеолітичної, глікозидної та ліполітичної дії для прискорення процесу обводнення прісносухої сировини овчини [34]. Для прискорення відмочування автори [36] пропонують використовувати суміш ферментів та Н-ПАР, які мають здатність до біологічного розкладання, наприклад, «Cognis Inc». Присутність у композиції ліполітичних ферментів забезпечує якісне знежирювання сировини. Розроблені цими ж фахівцями поверхнево-активні речовини з бактерицидними та фунгіцидними добавками дозволяють виключити з технологічного циклу токсичні антисептики й тим самим знизити рівень забруднення стічних вод, а ПАР змішаної природи – підвищити ступінь обводнення сировини.

При виробництві шкір з овчини все більш актуальним стає проведення процесу зневолошування ферментними препаратами, отриманими на основі мікроорганізмів: лужною протейназою, актиноміцетом, елестазою. В результаті їх використання забезпечуються відмінний зневолошувачий ефект, чиста лицьова поверхня голини, збереження міцності та природної мережівки готової шкіри, а також екологічність самого процесу [37].

З метою удосконалення процесу знезоллювання голини овчини пропонується заміна традиційного сульфату амонію на слабкі органічні кислоти та їх похідні. Для повного та рівномірного видалення кальцію з усіх шарів дерми доцільно застосовувати кислотно-сольовий знезоллюючий розчин, що містить молочну кислоту або фталевий ангідрид. Під час знезоллювання фталева кислота розчиняється безперервно по мірі її поглинання. При цьому не виникає загроза утворення надлишкової бубняви голини, що у подальшому може викликати пухлинуватість та низьку міцність готової шкіри, а у промстоках зменшити

кількість розчинених мінеральних компонентів, що позитивно впливатиме на навколишнє середовище [38].

Характерною особливістю шкір овець є наявність великого вмісту природного жиру. Це призводить до утворення численних дефектів: жирових нальотів, нерівномірного профарбовування, низької адгезії покриття до шкіри. Тому процес знежирювання має особливе значення у виробництві шкір з овчини, особливо для одягу. Ефективно знежирювати овчину можна органічними розчинниками (перхлоретилен, фреон, уайт-спирит і т.і.) та (або) поверхнево-активними речовинами. При цьому знежирювання виконується на всіх етапах виробництва: під час відмочування, м'якшення, пікелювання [39].

У формуванні структури та споживчих властивостей всіх видів шкір найважливішу роль відіграє процес дублення. Ефективність останнього суттєво залежить від способу проведення та виду застосовуваних матеріалів, які повинні забезпечити рівномірний розподіл дубильних сполук у дермі, утворення міцних зв'язків з колагеном без погіршення якості напівфабрикату та загрози для навколишнього середовища.

Майже 80-90 % всіх шкір у світі виробляються з використанням сполук хрому, що пояснюється простотою технології, надійністю процесу, високими технологічними та експлуатаційними властивостями шкір хромового дублення, можливістю виробництва товарів різного асортименту [40-42]. Проте, виникає дуже важлива, актуальна проблема удосконалення та екологізації процесу хромового дублення, негативний вплив якого пов'язаний з великим споживанням води та специфічним складом стічних вод, які відносяться до категорії сильно забруднених, концентрованих і токсичних. Це пояснюється, передусім, їх належністю до 3-го класу токсичності як для навколишнього середовища, так і для людини. Невикористаний дубитель є не лише економічною втратою для шкіряних підприємств, а й значним фактором забруднення довкілля внаслідок нестабільності та можливості окиснення тривалентного хрому до біотоксичного шестивалентного під впливом зовнішніх чинників [43-51].

Існує багато технологічних прийомів проведення хромового дублення, що полягають як в особливостях технологічних параметрів безпосередньо цього процесу, так і в підготовці до нього. Класичним способом підготовки шкіряного напівфабрикату до дублення сполуками хрому є пікелювання. Суть його полягає в обробці дерми кислотою (як правило, сірчаною) та сіллю (як правило, хлоридом натрію), при цьому для запобігання кислотної бубняви спочатку дозується сіль, а вже потім, через певний проміжок часу, кислота. До недоліків даного способу відносять застосування агресивних речовин, недостатнє вибирання дубителя з розчину, високу тривалість технологічного процесу (традиційний варіант пікелювання – до 2-3, дублення – до 9-12 годин), не завжди високі показники якості напівфабрикату та готової шкіри. Все це завжди обумовлювало й досі обумовлює необхідність розробки більш ефективних способів підготовки дерми до хромового дублення [11].

Одним з напрямів таких розробок є створення безпикельних способів дублення, сутність яких полягає у зниженні реакційної здатності активних груп колагену для забезпечення рівномірної дифузії дубильних сполук хрому. Відомі способи безпикельної підготовки голени до дублення базуються на зневодненні колагену (наприклад, солюванням), екрануванні активних груп колагену хімічними сполуками з утворенням та без утворення хімічних зв'язків, зміні складу комплексних сполук хрому [13, 45-47].

Так, одним з ефективних хромошадних способів дублення є спосіб, який передбачає емульсійну підготовку перед хромовим дубленням [13, 45] поліфункціональними вуглеводнями, отриманими окисненням олії в присутності веретенного масла та (або) біхромату калію. Завдяки такій обробці витрата хромового дубителя знижується на 28,7 % у порівнянні з відомою технологією виробництва шкір. Емульсійну обробку проводять протягом 1,5, а сам процес дублення – 5 годин. Спосіб дозволяє підвищити ступінь відпрацювання дубильних розчинів на 7,6 %, покращити фізико-хімічні, механічні та гігієнічні властивості готових шкір.

Для покращення використання сполук хрому пропонується обробка голини сумішшю диальдегідів та ациталей зі спиртом C_{1-10} , в результаті чого перед хромовим дубленням утворюється альдегідо- та кетокарбонові кислоти. Це дозволяє відмовитись від знежирювання під час пікелювання, підвищення основності та нейтралізації, покращити відпрацювання дубителя до 85 % [48].

Китайськими вченими досліджено екологічно орієнтований процес дублення зі зменшеною витратою солей хрому [49]. В результаті експерименту виявлено, що використання нанокompatитів при дубленні та додублюванні напівфабрикату підвищує гідротермічну стійкість, м'якість та здатність шкір до біологічного розкладання. За допомогою методів скануючої електронної та атомно-силової мікроскопії встановлено, що дослідні шкіри мають добре дисперговані фібрили, а за показниками фізико-механічних випробувань наближаються до контрольних. Крім того, покращується відпрацювання дубильних розчинів, а співвідношення показників БСК та ХСК становить 0,37, що свідчить про здатність стічних вод біологічно розкладатися.

У роботі [46] розглядається проведення хромового дублення в присутності маскувальних сполук з полідентатними лігандами, до складу яких входять гідроксильні, карбонільні та амінні групами. При цьому досліджено аміноспирти (моноетаноламін, диетаноламін, триетаноламін), аміді (ацетамід, карбамід), карбонові та амінокислоти. Встановлено, що використання цих реагентів забезпечує формування структури дерми та прискорює тривалість обробки при більш раціональному використанні дубильних сполук хрому.

Запропоновано спосіб хромового дублення одягової шкіри з козлини з використанням нанокompatитів [50]. Зазначається, що при зменшенні витрати дубильних сполук хрому з 2,0 до 0,75 % температура зварювання напівфабрикату Wet-blue становить понад 100 °C, а вміст оксиду хрому у відпрацьованому розчині – 1656 мг/л. Дослідні зразки відрізняються гарним

грифом, м'якістю та наповненістю. Методом енергодисперсійної спектроскопії встановлено, що застосування нанокompatитів сприяє рівномірному розподілу сполук хрому в товщі дерми. Разом з цим, автори наголошують на необхідності застосування запобіжних засобів, оскільки вплив нанокompatитів на людину прирівнюється до впливу азбестовмісного пилу, що викликає сумніви стосовно екологічної складової даного способу.

На сьогоднішній день у виробництві натуральної шкіри чільне місце займають полімерні матеріали. Чимало робіт присвячено процесу дублення в присутності синтетичних полімерів та олігомерів [51-53].

З метою екологізації процесу хромового дублення досліджено технологічні можливості композицій на основі модифікованих дисперсій монтморилоніту МДМ [51]. Позитивний результат одержано у разі їх використання для дублення та додублювання-наповнювання шкіряного напівфабрикату сумісно з акриловими наповнювачами, що виявляється у зменшенні витрат рослинних та синтетичних дубителів, покращенні формування структури та фізико-механічних показників шкіри. Встановлено ефективність обробки хромового напівфабрикату нанокompatиційними матеріалами (АКР-ММТ), що включають монтморилоніт, який модифіковано сполуками натрію, та синтезований в його присутності акриловий кополімер, отриманий на базі мономерів у вигляді акрилової кислоти та акрилового альдегіду. В присутності нанокompatитів завдяки суміщеному дубленню нанокompatитом АКР-ММТ та основним сульфатом хрому (витрата 0,5 % Cr_2O_3) суттєво підвищується поглинання сполук хрому з розчину.

Відомий спосіб обробки шкір, який передбачає підготовку голини до дублення амфотерним поліелектролітом на основі аміачного гелю поліакриламідру та гідролізату колагену у кількості 0,005-3,5 % у перерахунку на сухий залишок і мінеральних дубителів у кількості 0,6-0,9 % від маси голини. Витрата хромового дубителя у кількості 1,8 % від маси напівфабрикату у перерахунку на оксид хрому. Спосіб забезпечує гарну

дифузію (на рівні 85-90 %) та рівномірний розподіл дубителів в товщі дерми, отримання відповідних властивостей шкір [45].

Ще одним способом підвищення ефективності хромового дублення є використання замість пікелювання амінокапронової кислоти та желатину. Відмінною особливістю запропонованого способу є те, що введення амінокапронової кислоти або желатину дозволяє отримати шкіри з високими фізико-механічними властивостями за рахунок утворення додаткових поперечних зв'язків між функціональними групами білка і сполуками, що утворюються в результаті взаємодії комплексів хрому з активними групами амінокапронової кислоти або желатину. Після дублення овчини шляхом використання дубильних сполук хрому (концентрація 30 г/л), амінокапронової кислоти та желатину (концентрація 8-12 г/л) отримують шкіру з міцністю при розтягу 1,27-1,35 кгс/мм² та видовженням 32,5-36,5 %. При цьому вміст сполук хрому у відпрацьованому розчині зменшується у 1,5-1,8 рази [45].

Для підвищення відпрацювання дубильного розчину та можливості варіювання якісних показників шкіри запропоновано спосіб дублення [45], за яким голину обробляють дубильними сполуками хрому основністю 37-42 % та водними дисперсіями карбоксилвмісних полімерів чи неорганічних речовин з розміром частинок 10-300 нм у кількості 0,1-0,9 % (у перерахунку на сухий залишок) від маси голини. Витрата дубителя 1,8-2,3 % (у перерахунку на оксид хрому), тривалість дублення 5-10 год. При одночасному введенні хромового дубителя та водних дисперсій полімерів утворюються умови для кращого проникнення дубителя в дерму. Найбільш сильна взаємодія дубителя з білком та частинками полімеру має місце за наявності на поверхні його частинок карбоксильних груп. Це сприяє рівномірному розподілу дубителя по товщині напівфабрикату, за рахунок чого забезпечується висока якість готової шкіри. Збільшення питомої поверхні для сорбції солей хрому призводить до більш повного відпрацювання хромового дубителя.

Авторами [52] розглянута можливість удосконалення дублення сполуками хрому за рахунок заміни пікелювання на обробку полідисперсним гіперрозгалуженим карбоксилвмісним полімером (НВР). Для визначення впливу полімеру на процес дублення досліджено молекулярну масу, її розподіл та структуру НВР з використанням маспектроскопії та ядерного магнітного резонансу. В результаті експерименту встановлено, що найвища температура зварювання дерми та найбільший ступінь поглинання дубильних сполук з розчину відбувається за участю найбільш розгалужених частинок полімеру з молекулярною масою до 2000 Да за рахунок утворення додаткових поперечних зв'язків між функціональними групами білка та сполуками, що утворюються в результаті взаємодії комплексів хрому з активними групами полімеру. Показано, що при зменшенні витрати хромового дубителя з 8,0 до 3,0 % температура зварювання напівфабрикату Wet-blue залишається на рівні 100 °С при використанні 1,5 % полімеру НВР (витрата зазначена від маси голини) без втрати органолептичних властивостей напівфабрикату.

Для створення екологічно орієнтованих, ресурсощадних технологій запропоновано принцип поєднання поліфункціональності колагену та різноманітних реагентів для його обробки, полімерних сполук нового покоління – похідних ненасичених малеїнової та акрилової кислот [53–55]. Завдяки своїй будові, фізико-хімічним характеристикам, а також спорідненості до колагену та інших хімічних реагентів, що застосовуються у шкіряному виробництві, зазначені реагенти дозволяють більш раціонально використовувати дубильні сполуки хрому. Впровадження розроблених способів і технологій забезпечує високу якість готової продукції, знижує матеріалоємність обробки та її негативний вплив на навколишнє середовище. Наприклад, спосіб обробки шкір, який відрізняється тим, що пікелювання здійснюють в присутності 1,0-3,0 % (у перерахунку на суху речовину) полімалеїнату від маси голини протягом 1,0-1,5 год з поступовим підвищенням температури до 36-40 °С, а дублення – хромовим дубителем у

кількості 1,2-1,6 % (у перерахунку на оксид металу) від маси голини при температурі 36-40 °С, сприяє покращенню екології внаслідок зменшення витрати хромового дубителя на 25,0-33,0 % та більш повного його поглинання з розчину [53].

На сьогоднішній день технологи все більше зацікавлені в удосконаленні безхромових способів дублення, наприклад, шляхом застосування більш екологічно безпечних матеріалів. Однією з реальних альтернатив хромовому дубленню є використання дубильних солей інших металів: алюмінію, кремнію, титану, цирконію тощо. У цьому плані перспективні дубильні сполуки титану, здатні інтенсифікувати технологічні процеси, ефективно формувати і наповнювати структуру дерми, поліпшувати експлуатаційні та гігієнічні властивості шкіряних виробів [56-61]. Так, відомий спосіб мінерального дублення шкір, що передбачає застосування сполук титану у вигляді сульфатотитанілату амонію після солювання голини сульфатом амонію та хлоридом натрію, підвищує вміст дубителя у шкірах та модуль пружності порівняно з традиційним хромовим дубленням. І хоча міцність шкір в цілому знаходиться на рівні хромових шкір, міцність їх лицьового шару та органолептична оцінка погіршуються [56]. При цьому високий вміст у відпрацьованому розчині сульфатів та хлоридів потребує додаткових витрат на очищення і вказує на необхідність пошуку більш ефективних способів підготовки до титанового дублення.

З досвіду роботи підприємств галузі та аналізу літератури випливає, що дубильні сполуки титану можна використовувати у поєднанні з іншими дубителями мінерального (сполуки алюмінію, цирконію) та органічного (таніди, оксазолідини, альдегіди) походження, а також з іншими сполуками, а також у разі їх отримання з промислових відходів [57, 62-64]. У спільній роботі румунських і турецьких вчених [62] наведено результати синтезу та дослідження нових комплексних сполук Ti(IV) і Zr(IV), призначених для обробки натуральної шкіри з метою запобігання екологічного забруднення. Отримані в результаті взаємодії центру $TiOSO_4$ та центру $ZrOCl_2$ з $C_4H_5NO_3$

(н-гідроксисукцинімідом) у комбінаціях (атом : ліганд) як 1 : 1 та 1 : 2 сполуки аналізували за допомогою методів інфрачервоної спектроскопії, рентгенівської дифракції, термодинамічного аналізу для встановлення структури та можливостей використання при обробці шкіри. Було встановлено, що комплекси титану утворюють структури гексакоординації, а комплекси цирконію – додекаедричні структури.

Індонезійськими вченими досліджено можливість комбінованого дублення шкіри сполуками алюмінію і титану. Експериментально доведена її реальність на підставі вивчення дифузії та фіксації дубильної речовини в дермі, досягнення бажаної температури зварювання. Встановлено, що чим вище вміст Al_2O_3 в дубителі, тим вище вміст алюмінію у шкірі; чим більше використовується Al_2O_3 , тим менше усадка напівфабрикату. Використання 2,0 % Al_2O_3 дозволяє отримати шкіру з гарною лицьовою поверхнею і температурою зварювання на рівні $71^\circ C$. Фізичний стан лицьової поверхні шкіри комбінованого дублення сполуками алюмінію та титану краще, ніж одноразове використання сполук алюмінію [63]. Встановлено екологічні переваги титан-алюмінієвого дублення порівняно з хромовим, оскільки відпрацьований розчин після дублення за новим способом виявився для навколишнього середовища менш токсичним.

Згідно з патентом США 4731089 [57] процес дублення шкірного покриву тварин проводять дубителем, що містить алюміній (III)-змішаний комплекс титану (IV) з сіллю полігідроксимонокарбонової кислоти як маскуючої сполуки. Маскуюча сполука переважно має загальну формулу: $HOCH_2(CHOH)_n-COM$, де M являє собою лужний метал, а n становить від 2 до 6. Особливо доцільними маскуючими сполуками є глюконат натрію і глюкогептонат натрію. Один і той же процес можна використовувати для виробництва широкого спектру шкір як на стадії основного дублення, так і в поєднанні з іншими процесами дублення.

У роботі [64] новий титановий дубитель (TMW/2), отриманий з відходів металургійної промисловості, досліджувався у виробництві

екошкіри, що не містить хрому, шляхом варіювання різних кількостей дубителя й порівняння властивостей дублених шкір. Процес дублення проводився з різними концентраціями активного титанового дубителя, такими як 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 і 10,0 %. Для визначення хімічних характеристик було досліджено вміст у шкірі титану, оксиду хрому, формальдегіду, золи та жиру, а також температуру усадки та значення рН досліджуваних зразків. Для оцінювання фізико-механічних властивостей визначали міцність на розрив, відносне подовження при розриві та колір шкіри. Шкіри титанового дублення мали середню температуру усадки 79,5 °С і більш жовтуватий колір, ніж шкіри хромового дублення. Їх показники міцності на розрив були подібними до показників хромових шкір, тоді як подовження при розриві виявилось нижчим, а опір розриву вищим. На підставі одержаних даних було встановлено, що витрата дубителя 2,5 % може бути ідеально рекомендованою для процесу титанового дублення для досягнення оптимальних властивостей різних типів шкір: для оббивки меблів і салонів автомобілів, для верху взуття. Таким чином, результати даного дослідження показали, що цей новий титановий дубитель можна використовувати як альтернативний дубильний матеріал у виробництві екошкіри без хрому, враховуючи візуальні, фізичні та хімічні властивості готової продукції.

Оскільки мікрохвильове випромінювання є швидким, ефективним та енергозберігаючим тепловим ресурсом, у роботі [65] визначали мікрохвильову дію на складну реакцію $Ti(III)$ з дубильними екстрактами та властивості шкіряних виробів. Умову осадження використовували для оцінювання ступеня комплексоутворення між екстрактами титану і таніну. Для характеристики зміни фізико-хімічних властивостей шкіри комбінованого дублення визначали температуру усадки, міцність на розрив та гістологічну структуру за допомогою скануючого електронного мікроскопа. Результати показали, що мікрохвильове опромінення може прискорити складну реакцію $Ti(III)$ з рослинним екстрактом. При кімнатній температурі суміш таніну і $Ti(III)$ зберігала стабільність при рН

3-4. Крім того, мікрохвильове опромінювання здатне збільшити температуру усадки, міцність на розрив та волокнистість шкіри титан-рослинного дублення без зміни ієрархічної структури колагену та механізму його взаємодії з дубильними речовинами. Таким чином, результати експерименту показали, що мікрохвильове опромінювання може сприяти взаємодії $Ti(III)$ з дубильними речовинами та з колагеном, що може забезпечити теоретичні основи застосування мікрохвильового опромінювання у технології комбінованого титан-рослинного дублення.

Прикладом удосконалення процесу титанового дубителя може бути і спосіб, що передбачає заміну традиційного пікелювання на полімерну обробку олігомером на базі меламін-формальдегідної смоли та резорцину [66]. На підставі виконаного дослідження встановлено, що одержані після титанполімерного дублення шкіряний напівфабрикат Wet-White та готова шкіра відрізняються білим кольором, м'якістю, наповненістю і показниками хімічного аналізу, фізико-механічних випробувань та гігієнічних властивостей, що перевищують контрольні показники, хоча й поступаються у температурі зварювання (не більше 80 °C).

1.2.2 Сучасні тенденції формування споживчих властивостей шкір на стадії рідинного оздоблення

Одним з шляхів покращення споживчих властивостей шкір є удосконалення технологічних процесів рідинного оздоблення, що включають фарбування, жирування, наповнювання та додублювання. Для проведення рідинного оздоблення застосовуються різноманітні реагенти: мінеральні та органічні дубителі, полімерні сполуки, барвники, мінеральні та поверхнево-активні речовини тощо [13, 16, 67]. Це дозволяє значною мірою усунути дефекти та підвищити розкрійні властивості шкіри, але знижує її гігієнічні властивості, а деякі з цих реагентів, наприклад, таніди, підвищують жорсткість, зафарбовують шкіру у характерний колір,

знижують ефект фарбування аніонними барвниками, роблять грубішою лицьову поверхню шкіри.

Важливою умовою забезпечення товарних властивостей шкіри з овчини є ретельне проведення процесів фарбування та знежирювання, оскільки особливості колорування шкір визначаються не лише їх цільовим призначенням (для верху взуття, одягу, підкладки), а й значним вмістом жиру, що перешкоджає рівномірному профарбуванню дерми. У зв'язку з цим перед фарбуванням обов'язковим є додаткове знежирювання для видалення надлишку жиру, який перешкоджає належному оздоблюванню. Фарбування овечих шкір аніонними барвниками проводять у такій послідовності: спочатку дозують кислотні, потім прями барвники. З реагентів, що надають найбільш стійке забарвлення шкір з овчини, раніше застосовували переважно дихлорпохідні, наприклад, хлорангідрид ціанурової кислоти. Як показала практика фарбування цими сполуками, міцність зв'язків настільки велика, що зруйнувати їх можна тільки у разі деструкції поліпептидних зв'язків [67-68].

Разом з тим, оскільки одним з джерел забруднення навколишнього середовища є синтетичні барвники, актуальним є їх заміна на менш токсичні та біодеградабельні матеріали. У роботі [69] досліджено можливість використання у шкіряному виробництві двох різних варіантів зеленого флуоресцентного білка: вихідного GFP та з модифікованою поверхнею GFPR. Експериментально встановлено, що ефективність зв'язування білка, яку оцінювали за допомогою спектроскопічного аналізу, знаходиться на рівні 85 та 96 % для GFP і GFPR відповідно. Інтенсивність забарвлення та загальна різниця в кольорах (ΔE) від значень вимірювання кольору також вказують на можливість використання цих матеріалів для фарбування шкір.

Підвищити ефективність фарбування шкір можна і шляхом використання полімерних сполук. При дослідженні впливу на цей процес полімеру, одержаного на основі малеїнової кислоти, встановлено доцільність його використання перед процесом фарбування. Такий технологічний прийом сприяє підвищенню якості шкіряних виробів: розподіл показників міцності та

видовження у різних напрямках шкіри зростає відповідно на 10 та 17 %; забарвлення шкіри при денному освітленні покращується в 3,6 разів; сортність продукції підвищується на 0,8 %, що, безумовно, сприяє більш раціональному використанню матеріальних та сировинних ресурсів. Одержаний ефект досягається завдяки здатності частинок полімерів адсорбуватися на поверхні структурних елементів колагену, взаємодіяти з ними та іншими застосовуваними реагентами (дубителями, жирами, барвниками), сприяючи таким чином формуванню структури та покращенню споживчих властивостей готової продукції [70].

Проведення процесу жирування також суттєво впливає на формування структури та споживчі властивості шкіри. З відомих способів жирування емульсійний є основним при виготовленні шкір хромового дублення для верху взуття, одягових та галантерейних, оскільки забезпечує більш рівномірний розподіл жирувальних матеріалів у напівфабрикаті, надає шкірі м'якість, тягучість, при цьому комплекс зазначених властивостей забезпечується шляхом введення в шкіру оптимальної кількості хімічних матеріалів [11, 13, 45, 68].

Сучасні тенденції емульсійного жирування шкір передбачають використання композицій у вигляді суміші як природних, так і синтетичних жирів або їх модифікацій, ПАР і т.і. Разом з тим, ці матеріали повинні володіти не лише відмінними технологічними властивостями, а й високим ступенем відпрацювання та здатністю до біологічного розкладання [13, 68, 71].

У роботі [72] доведена ефективність використання для жирування шкір поліфункціональних сірковмісних сполук, одержаних сульфатуванням ріпакової та соняшникової олій. Вплив цих сполук на колаген обумовлений їх лінійною структурою та наявністю активних (насамперед, сірковмісних) груп. Вміст у сульфатованому матеріалі зв'язаних SO_3 -груп в межах 2,0 % поліпшує більшість показників шкір, насамперед, вміст та розподіл в дермі речовин, що екстрагуються органічними розчинниками; органолептичну оцінку, міцність, пружно-пластичні властивості, вихід по товщині. Крім того, розроблений

спосіб одержання жирувальних засобів виключає процес висолювання, що не лише спрощує схему виробництва вищезгаданих реагентів, а й зменшує засолювання ґрунту, а разом з цим має негативний вплив на екологію.

Беручи до уваги багатоконпонентність жирувальних композицій, проведено дослідження процесу дублення-жирування з використанням ефірів аліфатичних та нафтових кислот. Використання у суміщеному процесі жирування-дублення дигліколевих ефірів та хромового дубителя початкової аніонної форми при менших концентраціях реагентів порівняно з відповідними традиційними процесами формування пористої структури шкіри інтенсифікує обробку в 2-3 рази. Завдяки стабілізуючому впливу поліфункціональних реагентів на пористу структуру шкіряного напівфабрикату при жируванні-дубленні отримано шкіру з високими фізико-механічними показниками, причому цей ефект значніше виявляється у випадку використання сульфованого дигліколевого ефіру з розмірами частинок 2-20 нм [71].

Удосконаленню рідинного оздоблення шкір на стадії жирування сприяла і розробка нових поліполярних жирувальних матеріалів – так званих комбілікерів, до складу яких входять емульгатори неіоногенного, аніоногенного, катіоногенного та амфотерного типу, а також нейтральні жирувальні речовини, що дозволяють підвищити агрегативну стійкість емульсій. Застосування у складі комбілікерів різнойменно заряджених емульгаторів без побоювання їх коагуляції при жируванні базується на тому, що невелика кількість протилежно зарядженого жирувального матеріалу розчиняється у великому надлишку іншого. Тому при виготовленні комбілікерів особлива увага надається співвідношенню вихідних компонентів [67].

Все більшу увагу дослідники надають використанню у якості емульгуючих речовин для жирувальних композицій м'яких ПАР, здатних до біологічного розкладання. Запропоновано застосування амфотерних та неіоногенних тензидів, одержаних біохімічним окисненням природної

сировини рослинного і тваринного походження попередньо активованим мулом протягом 4-5-годинного періоду аерації. Амфотерні тензиди мають в основі первинні, вторинні або третинні аміни чи четвертинні катіони амонію з амінокислотами (карбоксилати). Їх відносять до допоміжних компонентів для підвищення сумісності основних емульгаторів з жирами, регулювання в'язкості та піноутворювальних властивостей, передчасного знежирюючого ефекту. У поєднанні з аніонними ПАР вони покращують піноутворювальну здатність, а при сполученні з катіонними барвниками посилюють дифузію в товщу дерми. Біорозкладність тензидів обумовлена їх природним походженням.

Сучасною тенденцією удосконалення жирування є одержання шкір з пролонгованим у часі ефектом гідрофобності, що вимагає покращення існуючих та пошуку нових способів та/або засобів гідрофобізації [73].

У роботі українських вчених Данилковича А. Г., Омельченко Н. Н та Лисенко Н. В. [74] представлено один із способів гідрофобізації хромових шкір під час проведення додублювання-фарбування-жирування шляхом використанням алкен-малеїнової композиції та фіксації алюмокалієвими галунами у два прийоми. До складу жирувально-гідрофобізуючої композиції входять алкен-малеїновий полімер та мурашина кислота. Показники водостійкості та еластичності шкір, виготовлених за розробленою технологією, переважають показники шкір, одержаних за існуючими технологіями, відповідно на 18-20 і 33 %.

Запатентовано композицію для наповнювання-гідрофобізації шкіри різного призначення (для одягу, спеціального взуття, галантерейних виробів і т.і.), що містить жирувальний компонент, наповнювач, диспергатор, таніди і воду [75]. У якості жирувального компоненту та наповнювача вибрано продукт «Dolagen HFN», при цьому компоненти взяті у таких співвідношеннях, мас. %: продукт «Dolagen HFN» – 8-12, диспергатор – 1-3; таніди – 3-5, вода – решта. Це сприятиме підвищенню

водовідштовувальних властивостей та розширенню асортименту хімічних матеріалів для рідинного оздоблення натуральних шкір.

Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри (взуттєвого та одягового велюру, замші тощо), хутрового велюру, шубної овчини і виробів з них включає активну речовину та розчинники і відрізняється тим, що як активну речовину використано α -алкен C_{20} - C_{24} , полімеризований з малеїновим ангідридом, а як розчинники – парафіни легких фракцій C_5 - C_7 , спиртоєфірну суміш пропанолу та етилцелозольву, й додатково включає сечовину та воду. Композиція відрізняється й тим, що додатково містить фіксуючу добавку, переважно алюмокалієвий галун, кнцентрацією 100 г/л. Така композиція підвищує водовідштовхувальні властивості шкіряно-хутрових виробів без погіршення їх зовнішнього вигляду та гігієнічних властивостей [76].

Одним з поширених дефектів жирування готових шкір, особливо з овчини, є жировий наліт. Причинами цього є недостатнє знежирювання, наявність надлишкового вмісту залишкового натурального жиру у шкірі, кількість та якість жирувального матеріалу, що додається під час жирування, неправильна технологія останнього. Зазвичай буває непросто виявити проблему під час проведення технологічних процесів. Метою дослідження турецьких вчених [77] було з'ясувати граничне значення природного жиру, що викликає жировий наліт, та його вплив на якість шкіри. В експерименті використали овчину ірландської вівці, яка відома високим вмістом натурального жиру. Досліди проводились у трьох групах: першу обробляли без знежирювання та жирування; другу знежирили та обробили без жирування; третю знежирили та жирували 3, 5 та 7 % власного емульгованого жиру. Прийнятним виявилось застосування 3 %-вої жирової емульсії через утворення жирових нальотів при застосуванні більш концентрованих емульсій, як і очікувалося за попередніми випробуваннями. Досліджено деякі фізико-хімічні характеристики натуральних та емульгованих жирів: густина, кислотне, перекисне та

йодне число. Візуальні зображення поверхні шкіри були отримані за допомогою електронної скануючої мікроскопії, газової хроматографії, ядерного магнітного резонансу та інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (FT-IR). Проаналізовано компоненти жирних кислот, які викликають жировий наліт. Встановлено природу зв'язку $-C=C-$ у структурі пальмітолеїнової та лінолевої кислот, підвищене співвідношення пальмітинової та стеаринової кислот, а також те, що основними причинами утворення нальоту є пальмітинова та стеаринова кислоти.

Під час проведення процесів додублювання та наповнювання шкір можна регулювати такі їх властивості як м'якість, еластичність, повнота, міцність при розтягу, здатність до шліфування та фарбування. При цьому додублювальні реагенти виконують в основному функцію додаткового формування структури дерми і за своєю природою належать до рослинних та синтетичних матеріалів олігомерного типу. Наповнювальні матеріали, як правило, є продуктами полімеризації з достатньо високою молекулярною масою і використовуються для вирівнювання товщини та щільності шкіряного напівфабрикату, підвищення його еластичності, водостійкості та зносостійкості [78-79].

Для додублювання та наповнення хромових шкір використовують різні хімічні матеріали. Однак, наповнення шкіри лише одними полімерами не забезпечує достатньої підготовки напівфабрикату до подальших процесів та операцій. У зв'язку з цим наповнення хромових шкір суміщають з додублюванням синтетичними та рослинними дубителями [80-81]. Виходячи з цього, розроблено спосіб обробки шкір [82], що передбачає додублювання синтетичним дубителем – продуктом конденсації нафталінсульфокислоти з формальдегідом та лігносульфонатами при співвідношенні 2,0 : 1,5 : 1,0 у кількості 1,7-2,5 % від маси напівфабрикату, а фарбування – в присутності квебрахо, синтан-рослинного дубителя Танкор або полімерного дубителя Акрисол у кількості 3,0-7,0 % від маси напівфабрикату. Спосіб дозволяє

повною мірою вирівняти шкіри по товщині, підвищити показники міцності як самої шкіри, так і її лицьового шару.

Ще одним напрямом удосконалення процесів рідинного оздоблення шкір є застосування твердих відходів у вигляді гідролізатів та мінеральних глин. Так, у роботі [83] розглядається можливість повної заміни дисперсій синтетичних полімерів, танідів і синтанів, що використовуються у процесах наповнення і додублювання шкіри для верху взуття з овчини, композицією Еконат, до складу якої входять продукти гідролізу хромованої стружки та модифікований бентоніт. Найкращі показники шкіри отримано при витраті гідролізату та модифікованого бентоніту 8,0-8,0 % від маси струганого напівфабрикату у перерахунку на сухий залишок при співвідношенні компонентів композиції відповідно 1:0,2-0,6 і температурі 50 °С. Застосування такої суміші забезпечує високий ступінь поглинання компонентів наповнювальної композиції, підвищення таких показників напівфабрикату як міцність (на 20-25 %), пористість та вихід по площі (на 6,0-6,3 %).

Для отримання м'якої, пофарбованої, стійкої до прання шкіри у роботі [84] передбачено спосіб обробки додубленої шкіри емульсією, що складається з 70-90 м. ч. органічної фази у вигляді синтетичного гідрофобного масла (Dermodol W300) та 10-30 % водної фази у вигляді силіконової емульсії (сполуки силану чи силоксану, переважно диметилполісилоксану). Після цього передбачено обробку сумішшю, що складається з 100-300 % води, 1-6 % барвника та 1-3 % катіонного акрилового полімеру чи СПЛ з подальшою фіксацією барвника у розчині, що містить 100-300 % води, 0,5-3 % емульсії силіконової сполуки та 3-6 % солі металу.

Американські вчені Taylor M. M., Marmer W. N. та Brown E. M. у якості наповнювачів шкір застосували желатин та казеїн, модифіковані глутаровим альдегідом [85]. Перед альдегідною обробкою вихідної білкової сировини до неї прикріпили флуоресцентні мітки. Шкіряний напівфабрикат Wet-blue спочатку обробили модифікованими протеїнами, потім зрізи одержаних шкір проаналізували за допомогою флуоресцентного мікроскопу.

Результати дослідження показали, що білкові наповнювачі рівномірно розподілені по всій площі шкіри, однак, їх дифузія обмежена на більш щільних ділянках. Крім того, при розгляді зрізів шкір, виявлено, що біополімери не видалено промиванням. За допомогою електронної скануючої мікроскопії встановлено, що порівняно з контрольними дослідні зразки мають більш щільну структуру з більш товстими колагеновими волокнами. Це може свідчити про те, що вони вкриті біополімером. Таким чином, ці реакції між різнорідними білками (з відновлюваних ресурсів) можуть бути використані при обробці шкіри як економічна заміна наповнювачам на основі нафти і, можливо, як покриттів.

Серед продукції відомої фірми CODYECO S.p.A. з виробництва хімічних матеріалів для шкіряної промисловості [86] чільне місце посідають полімерні сполуки, у тому числі поліакрилати – сучасні нетоксичні поліфункціональні матеріали, які добре зарекомендували себе у якості реагентів, сприяючих формуванню структури та властивостей шкіри під час дублення сполуками хрому, а також додублювання-наповнювання шкір хромпikельного дублення. Виходячи з викладеного, цікаво було дослідити можливість використання зазначених сполук при створенні ресурсоощадних технологій виробництва одягових шкір мінералполімерного дублення з овечої сировини при зниженні шкідливого навантаження на довкілля.

Висновки до розділу I

Зважаючи на сучасні тенденції розвитку шкіряної промисловості у напрямку створення конкурентоспроможних шкіряних виробів при раціональному використанні матеріальних та енергетичних ресурсів, зниженні негативного впливу на навколишнє середовище, актуальним завданням галузі залишається розробка нових ресурсоощадних та екологічно орієнтованих технологій виробництва натуральної шкіри з різних видів сировини.

Завдяки поширеності та можливості виготовляти м'які, еластичні шкіри різноманітного призначення, у тому числі для одягу, переробка овчини займає провідне місце у шкіряній галузі. Разом з тим, гістологічні особливості овчих шкур (незначна щільність та пухкість, великий вміст жиру, неоднорідність структури по топографічних ділянках і т.і.) обумовлюють низьку міцність, недостатню наповненість та незадовільні розкрійні властивості готової продукції з цього виду сировини.

Аналіз доступної науково-технічної та патентної літератури виявив, що вирішити цю проблему можна шляхом впровадження таких технологій, які сприяють ефективному формуванню та наповненню структури дерми під час процесів дублення та рідинного оздоблення в результаті застосування сучасних реагентів різної природи: дубителів (мінеральних, рослинних, синтетичних), жирувальних препаратів тощо.

Актуальними трендами розвитку шкіряного виробництва є створення хромощадних технологій, спрямованих на більш раціональне використання або взагалі виключення сполук хрому у технологічному циклі, що сприятиме суттєвому покращенню складу промислових стоків, вирішенню проблеми утилізації шкідливих хромвмісних відходів, а також впровадження сучасних матеріалів на стадії рідинного оздоблення. Доцільним і своєчасним у цьому напрямку є використання полімерних та інших матеріалів, які, взаємодіючи з колагеном та іншими застосовуваними хімічними реагентами, здатні надавати шкірі необхідні властивості без шкоди для здоров'я людини та навколишнього середовища. Використання цих матеріалів у переддубильно-дубильних та післядубильних процесах виробництва хромових шкір, під час проведення яких відбувається формування структури та найбільш важливих фізико-хімічних та споживчих властивостей дерми, сприяє кращому відпрацюванню робочих розчинів, тобто зменшенню забрудненості промислових стоків, підвищенню міцності як шкіри в цілому, так і її лицьового шару.

Зважаючи на сучасний стан сировинної бази України та відсутність ефективних вітчизняних технологій виробництва конкурентоспроможних

шкіряних виробів з овечої сировини, обґрунтовано напрям даного наукового дослідження: розробка ресурсощадних, у тому числі хромошадних та безхромових технологій виробництва одягових шкір для створення якісного шкіряного товару, раціонального використання матеріальних та енергетичних ресурсів при зниженні шкідливого навантаження на навколишнє середовище.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОСНОВНИХ ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

У даному розділі наведено характеристика обраних об'єктів дослідження, матеріали для обробки, методи та засоби дослідження. Для оптимізації експерименту, обробки одержаних результатів і визначення раціональних параметрів технологічних процесів у роботі використано методи математичного планування, регресійного та кореляційного аналізу із застосуванням прикладних розрахункових програм.

2.1 Загальна характеристика об'єктів дослідження

Протягом останніх років на кафедрі біотехнології, шкіри та хутра проводяться комплексні дослідження щодо виявлення можливості застосування для обробки шкіри серії сучасних полімерних сполук на основі малеїнової та акрилової кислот, які є сертифікованими нетоксичними продуктами фірми CODYECO S.p.A. (Італія) [55, 87-88]. На підставі виконаних досліджень встановлено, що завдяки своїй хімічній природі та фізико-хімічним властивостям ці полімери здатні впливати на формування структури, показники шкіряного напівфабрикату і готової шкіри. Виходячи з цього, авторами розроблено та апробовано ресурсощадні технології з використанням полімерних матеріалів на основі полімалеїнатів та поліакрилатів на різних стадіях виробничого циклу: технологія виробництва одягових шкір з овчини – на стадії хромпикельного дублення, технологія виробництва хромових шкір для верху взуття з сировини великої рогатої худоби (ВРХ) – на стадії рідинного оздоблення (під час фарбування).

З огляду на актуальність перспективи більш раціонального використання сировинних ресурсів, а також розширення сфери

застосування зазначених реагентів за мету даного дослідження обрано розробку ресурсоощадних технологій виробництва шкір для одягу з овечої сировини сучасного асортименту шляхом сумісного застосування дубильних сполук хрому і титану та сучасних полімерних матеріалів на стадії дублення, а також нових жирувальних препаратів під час рідинного оздоблення. За об'єкт дослідження обрано процеси безпикельного хромового і титанового дублення з використанням полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот.

Дослідження виконували із залученням загального методологічного підходу [89-91] і теоретичних основ, які ґрунтуються на здобутках вітчизняних та зарубіжних вчених в галузі фізики та хімії колагену шкірного покриву тварин, особливостей його формування в процесах виготовлення та експлуатації шкіряних виробів [13, 92-99].

При цьому побудовано таку *методологічну схему дослідження*:

1. Обґрунтування доцільності використання полімерних матеріалів в процесі безпикельного хромового і титанового дублення шляхом проведення пошукових досліджень на моделях колагену;

2. Визначення механізму та характеру взаємодії мінеральних дубильних сполук і полімерних матеріалів з колагеном, а також впливу умов обробки на структуру та властивості дерми;

3. Встановлення раціональних параметрів дублення шкіряного напівфабрикату;

4. Екологічна оцінка розроблених технологій дублення;

5. Визначення технологічних можливостей сучасних препаратів для жирування шкір мінералполімерного дублення;

6. Дослідження впливу рідинного оздоблення на стадії жирування та додублювання-наповнювання на споживчі властивості отриманих шкір;

7. Розробка та апробація ресурсоощадних технологій шкір для одягу.

Для реалізації поставленої мети у роботі застосовані різні матеріали: модельні препарати колагену, шкіряний напівфабрикат та готові шкіри,

нові та поширені у шкіряно-хутровому виробництві хімічні матеріали, більш детальна характеристика яких наведена нижче.

2.1.1 Модельні препарати колагену

Складність колагену, основної складової шкірного покриву тварин, обумовлена багаторівневою будовою, яка уявляє собою систему високовпорядкованих фібрил, надмолекулярних волокнистих структур, утворених з ланцюгів колагену різних типів, занурену в аморфну матрицю з неколагенових білків, вуглеводів та інших речовин [92, 96].

У зв'язку з цим пошукові дослідження, в першу чергу, проводять на моделях колагену – желатині та білкових препаратах, що містять цей білок у більш чистому вигляді. Желатин – це продукт руйнування колагену типу [I], який отримують в процесі переробки сполучної тканини, кісток, шкір (великої рогатої худоби, свиней тощо) і уявляє собою набір модифікованих поліпептидних α -, β -, γ - ланцюгів колагену та їх фрагментів. Структурні змінування колагену та його перетворення на желатин уявляють собою складний та багатоступінчатий процес. Желатин отримують різними методами: шляхом ферментної денатурації, виплавлення водою з колагенвмісних матеріалів при температурі 60 °C після попередньої обробки лугами (лужний желатин) або кислотами (кислотний желатин) [100-101]. Під час отримання желатину руйнуються тілопептиди, але зберігається первинна структура (амінокислотна послідовність), головним чином, поліпептидних α -ланцюгів колагену. При цьому у желатині зберігається здатність до денатурації колагенополібних спіралей за певних умов, що обумовлює його драглеутворюючу здатність [94, 98, 101].

У роботі використали желатин марки П-11 (ГОСТ 11293-89, ТУ У 24.6-00418030-002-2007) у вигляді розчинів концентрацією 5,0 та 10,0 %, які готували розчиненням у воді після попереднього набухання цього матеріалу при температурі 40-45 °C. Основні показники желатину [102]:

м.ч. вологи – 12,5 %, мінеральних речовин – 1,5 %; значення рН 1 %-го розчину – 5,5; температура плавлення 10 %-вих студнів – 31,5 °С; сторонні домішки $\leq 0,1$ %.

Крім желатину, у якості моделі колагену використано сучасний високомолекулярний волокнистий білковий препарат «ГЕЛІОС 11» (ТУ У 15.8-13848909-001-2008, ТОВ «ТОМІГ», Україна), отриманий з очищених недублених голинних відходів зі шкур великої рогатої худоби. Продукт містить близько 93 % очищеного колагену у сухій речовині [102-103].

2.1.2 Шкіряний напівфабрикат та готова шкіра

Процес виробництва шкіри є сукупністю багаточисельних послідовно виконуваних обробок, під час яких шкіри тварин піддаються дії різноманітних хімічних матеріалів та механічних чинників [11, 68, 104]. Після відмочувально-зольних процесів та операцій зі шкіри видаляються волос, епідерміс, підшкірна клітковина, отримується шкіряний напівфабрикат під назвою голина. При дослідженні процесу дублення у роботі використали зразки голини, отриманої зі шкур овчини після знезольовання-м'якшення за відомою технологією [67].

Шкіряний напівфабрикат після процесу дублення сполуками хрому та віджимання до вологості 55-65 % дістав назву Wet-blue. Такий напівфабрикат повинен мати чисту, гладку лицьову поверхню без плям. Профарбування напівфабрикату сполуками хрому має бути наскрізним, зріз у найтовщій ділянці повинен мати характерне голубувато-зелене забарвлення. Напівфабрикат хромового дублення, що був виготовлений за типовою технологією і використаний у якості контролю для порівняння з дослідними зразками мінералполімерного дублення, відповідав вимогам нормативно-технічної документації (НТД) (табл. 2.1) [105].

Основні показники шкіряного напівфабрикату Wet-blue

Показник	Значення
Масова частка, %	
- волога	60±2
- оксид хрому, не менше*	3,5±0,1
Температура зварювання, °С, не менше	100±1
Продубленість (усадка), %, не більше	10
Основність на волокні, %, не більше	75
pH хлоркалієвої витяжки	3,6±0,2

* у перерахунку на абс. суху речовину

Шкіряний напівфабрикат безхромового дублення сполуками титану, який не має забарвлення, дістав назву Wet-white. Він має бути м'яким, наповненим, зі світлою та чистою лицьовою поверхнею і такою температурою зварювання, яка забезпечує належне виконання подальших оздоблювальних процесів та операцій [106]. Після процесів рідинного оздоблення (нейтралізації, фарбування, жирування, наповнювання, додублювання) та сушіння шкіряний напівфабрикат має назву Краст [107].

Досліджувані зразки шкір хромового методу дублення, виготовлені як за типовою, так і за розробленою технологією, відповідали вимогам ДСТУ 3115-95 Шкіра для швейних виробів (табл. 2.2) [108]. Властивості напівфабрикату та шкіри, одержаних за розробленою технологією безхромового дублення з використанням сполук титану і полімерних матеріалів, мали певні відмінності як в органолептичній оцінці, так і фізико-хімічних показниках, що відповідали вимогам вищезгаданого нормативного документа, більш докладно розглянуто у розділах 3, 4.

З метою виключення впливу топографічних ділянок та отримання порівнюваних результатів дослідження для відбору середньої проби у роботі використали методи асиметричної бахроми та половинок, що чередуються

[109]. Для проведення досліджень групи (партії) комплектували за вищевказаними методами таким чином, щоб у кожній групі (партії) було не менше трьох зразків. Обробку напівфабрикату проводили у скляних ємностях об'ємом 1 та 10 л на лабораторній установці, де забезпечувалися необхідний температурний режим і частота обертання (8-10 хв⁻¹).

Таблиця 2.2

Основні показники шкір для швейних виробів [108]

Показник	Значення
Границя міцності під час розтріскування, 10 МПа	≥1,0
Показник розтріскування лицьової поверхні, 10 МПа	–
Відносне подовження при 10 МПа, %	25-50
Масова частка, %	
- волога	10-16
- оксид хрому*	≥3,6
- речовини, що екстрагуються органічними розчинниками (без полімерних сполук)*	6-14
Стійкість забарвлення, бали:	
- до сухого тертя	4
- до мокрого тертя	3

* у перерахунку на абс. суху речовину

Для проведення хімічного аналізу та фізико-механічних випробовувань проби зразків хімічних матеріалів, напівфабрикату або шкір відбирали згідно з усталеними уявленнями та нормативною документацією [110].

2.1.3 Хімічні матеріали для обробки шкіри

Під час проведення переддубильно-дубильних та фарбувально-жирувальних процесів використані як традиційні, так і більш сучасні

хімічні матеріали, поширені у шкіряно-хутровому виробництві (ШХВ), їх основні характеристики наведені нижче.

Таблиця 2.3

Характеристика полімерних матеріалів [87]

Характеристика, показник	Полімер		
	Кго	ТР	СР
Основна складова	малеїнова кислота	похідні акрилової кислоти	поліакрилова кислота
Зовнішній вигляд	жовта, переливчаста рідина	жовта, прозора рідина	жовта, в'язка прозора рідина
Розчинність у воді	повна	повна	повна
рН (10 %-ий розчин)	7,6 ± 0,5	5,7 ± 0,5	5,5 ± 1,0
Сухий залишок, %	21,5	13,5	32,5
Густина 10 %-ого розчину, г/см ³	1,015	1,011	1,040
Поверхневий натяг 20 %-ого розчину, 10 ⁻³ Н/м	54,1	76,6	76,9
Відносна в'язкість: - 20 %-ий розчин - вихідний продукт	1,14 2,00	3,4 13,33	14,9 78,00
Молекулярна маса, 10 ³ Да	11,6	33,5	71,8
Середній розмір частинок у 2 %-ому розчині, нм	17	70	180

З метою розробки ресурсоощадних технологій безпикельного мінерал-полімерного дублення у роботі застосовано такі хімічні реагенти:

- полімерні матеріали – сертифіковані продукти фірми CODYECO S.p.A. (Італія), які уявляють собою похідні ненасичених малеїнової та акрилової кислот. Це нетоксичні, добре розчинні у воді, стійкі до дії електролітів сполуки аніонної природи (табл. 2.3). Для зазначених матеріалів характерна наявність у

структурі: алканів, алкенів, реакційноздатних карбоксильних та гідроксильних та інших груп (табл. 2.4) [87];

- сульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (ТУ 00203826-014-96);
- ферментний препарат на основі трипсину CODYEMAC TPS 50 MT (CODYECO S.p.A, Італія) з активністю 50.000 од. у вигляді світлого порошку, виготовлений за методом Lohlein Volhand; pH 10 %-го розчину $7,3 \pm 0,3$;
- оцтова кислота CH_3COOH (ТУ 19814-74), вміст основної речовини 95,0 %;
- сірчана кислота H_2SO_4 (ТУ 2184-77), вміст основної речовини 96,0 %;
- хлорид натрію NaCl (ТУ 9192-002-00352816-2004);

Таблиця 2.4

Основні функціональні групи досліджуваних полімерних матеріалів

Група	Полімер		
	Kpo	TP	CP
νOH (водневі зв'язки)	+	+	+
νCH_3	+	-	+
$\nu\text{C}=\text{C}$	+	+	+
δCH	+	+	-
δOH , νCO (карбоксильна)	+	+	+
νCO (гідроксильна)	-	-	+
δCO (гідроксильна)	+	-	-
$\delta=\text{CH}$	+	-	-
$\delta=\text{CH}$ νCN ; δNH	+	+	-

* за даними ІЧ-спектроскопічних досліджень [87]

- дубитель хромовий сухий (ТУ 2214-001-239325568-2004) – порошок зеленого кольору, що містить основний сульфат хрому $\text{Cr}(\text{SO}_4) \cdot n(\text{OH})_{6-2n}$ з основністю 36-42 % та вмістом оксиду хрому (III) 25,0 %;

- дубитель титановий сухий (ТУ 95.290-79) – порошок білого кольору, що містить сульфатотитанілат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4) \cdot n\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot m\text{H}_2\text{O}$;

включає, мас. ч., %: оксид титану (IV) – 19,0-22,0, оксид заліза (III) – до 0,05, оксид кальцію – 0,1; загальні іони SO_4^{2-} – 52,0; основність за Шорлеммером 42,0-87,0 %.

- Савенол NWP (ТУ 19401552-005-01) – безбарвна гідратована ПАР неіоногенного характеру та желеподібної консистенції, що включає, мас. ч., %: нейлон АФ9-10 (похідна ізооктилфенолу) – 50, поліетиленгліколь – 5,0, воду – 45,0; рН 1 %-ого водного розчину – 7,0-10,0;

- Sanodal Black (Clariant Inc, Швейцарія) – аніонний барвник у вигляді гранул чорного кольору; розчинність (при температурі 20 °С) – 50 г/л, рН 10 %-го розчину $4,5 \pm 0,1$;

- гідроксид амонію NH_4OH (ТУ 113-03-625-90), вміст аміаку 25,0 %;

- таніди квебрахо – дубильний екстракт кори та деревини субтропічних південноамериканських дерев родини: *Schinopsis balansae*, *Schinopsis quebracho-colorado* та *Aspidosperma quebracho-blanco* [111]; уявляє собою червоно-коричневий гігроскопічний порошок, розчинний у холодній воді [112]; доброякісність 85 %; вміст, від сухої маси, %: таніди – 84,0-85,0, мінеральні речовини – 5,0-6,0.

- синтан Tergotan RX(D) (Clariant Inc, Швейцарія) – продукт на основі аміносмол у вигляді порошку, вміст активної речовини 85,0 %;

Також у роботі використали серію аніонних сульфованих жирувальних препаратів на основі високоякісних натуральних жирів та синтетичних сполук:

- препарат CP (ZSCHIMMER&SCHWARZ Group, Німеччина);

- препарати LC, SL 335 та YY 707 (серія SYNTHOL, SMIT&ZOOM, Нідерланди).

Більш докладно технологічні характеристики цих матеріалів розглянуто у розділі 4.

2.2 Методи дослідження

Під час проведення експериментів використали традиційні для шкіряно-хутрового виробництва фізико-хімічні та фізико-механічні [109] (табл. 2.5-2.6), а також більш точні сучасні методи дослідження: реологічний, спектроскопічний, потенціометричний, спектрометричний, мікроскопічний, математичну статистику тощо [113-131], частина з яких наведена у табл. 2.7.

Таблиця 2.5

Методи дослідження хімічних матеріалів

Метод	НД (першоджерело)
Визначення рН	[109, 113, 114]
Визначення вмісту вологи	[109]
Визначення вмісту оксиду хрому	[109]
Визначення вмісту оксиду титану	[109, 116]
Визначення основності дубителя	[109, 113, 114]
Визначення в'язкості	[109, 113, 114]
Визначення густини	[109, 113, 114]
Визначення вмісту жиру	[109, 117]
Визначення кислотного числа	[109, 117]
Визначення йодного числа	[109, 117]
Визначення числа омилення	[109, 117]

Формування структури дерми оцінювали за показниками виходу за площею, товщиною та об'ємом.

У лабораторній практиці серед всіх методів фізичного аналізу одним з поширених є спектральний фотометричний метод, який у широкому розумінні уявляє собою сукупність методів якісного та кількісного спектрального аналізу, заснованих на вибіркового поглинанні

електромагнітного випромінювання молекулами досліджуваної речовини або компоненту у видимій, ІЧ- та УФ-областях спектру. У свою чергу, цей метод включає фотоколориметрію, фотометрію полум'я, турбодиметрію, нефелометрію, люмінесцентний та молекулярно-абсорбційний спектральний аналіз [113-114].

Таблиця 2.6

Методи дослідження шкіряного напівфабрикату та шкіри

Метод	НД (першоджерело)
<i>1</i>	<i>2</i>
Підготовка та відбирання проб	ISO 2418:2017
Визначення вмісту вологи	ISO 4684:2005
Визначення мінеральних речовин (золи)	ДСТУ ISO 4047:2006
Визначення вмісту оксиду хрому	ISO 5398-1:2007
Визначення вмісту оксиду титану	[109, 117]
Визначення вмісту речовин, що розчиняються в органічних розчинниках (дихлорметані)	ДСТУ ISO 4048:2006
Визначення вмісту азоту (голинної речовини)	ДСТУ ISO 5397:2006
Визначення границі міцності під час розтягування та відносного подовжування	ДСТУ ISO 3376:2008
Визначення опору розтріскуванню та показника розтріскування лицьової поверхні	ДСТУ ISO 3378:2005
Визначення товщини	ДСТУ ISO 2589:2005
Вимірювання площі	ДСТУ ISO 11646:2005
Визначення адгезії покриття до шкіри	ДСТУ 3890-99
Визначення повітропроникності	[109]
Визначення паропроникності	ISO 14268:2008
Визначення рН хлоркалієвої витяжки	ДСТУ ISO 4045-2001

<i>1</i>	<i>2</i>
Визначення стійкості покриття до: - сухого та мокрого тертя - згинання флексометричним методом	ГОСТ 938.29-77 ДСТУ ISO 5402:2007
Визначення уявної щільності	ISO 2420:2002
Визначення часу всмоктування стандартної краплі води	[13]
Визначення товщини покривної плівки	[109]
Пористість	[109]

Таблиця 2.7

Характеристика сучасних методів дослідження

Метод	Прилад	Показник	Відносна похибка, %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>
Фотоколориметричний	Спектрофотометр ULAB 102UV (Китай)	Концентрація речовин у розчинах	±2
ІЧ-спектроскопічний	Спектрофотометр TENSOR 37 (BRUCER, Німеччина)	Оптична густина	±2
Рентгенофлюоресцентний аналіз	Аналізатор X-Supreme 8000 (OXFORD, Велика Британія)	Вміст дубильних сполук у розчині	±1
Мікроскопічний	«ЛІОМО Полам Л-213» (Росія)	Профарбування шкіри	±2
	Скануючий електронний мікроскоп SEM JSM-6490-LV, GEOL (Японія)	Мікроструктура дерми	±1
Електроннозондовий мікроаналіз	Енергохвильовий дисперсійний спектрометр EDS+WDS OXFORD, (Велика Британія)	Вміст та розподіл дубильних сполук у дермі	±1

Продовження табл. 2.7

1	2	3	4
Лазерно-кореляційний спектроскопічний аналіз	Аналізатор ZetaSizer Nano-3, MalvernInstruments (Велика Британія)	Розмір частинок дубителів	±1
Потенціометричний	Прилад PH-013M (РАТЕСН, Китай)	pH, температура	±1
Реологічний	Віскозиметр капілярний ВПЖ-4 (Росія)	В'язкість	±5
Фузіометричний	Фузіометр (Російсія)	Температура плавлення	±5

Для визначення вмісту полімерних матеріалів, хромового і титанового дубителів у вихідних та відпрацьованих розчинах застосовано спектральний оптичний пристрій ULAB 102UV (Китай), що характеризується простотою програмного користування та високою чутливістю: спектральний діапазон видимого та ультрафіолетового випромінювання 200÷1000 нм; похибка коефіцієнту пропускання ± 0,1 %; похибка установки довжини хвилі ± 1,5 нм. Принцип роботи побудований на визначенні оптичної густини поглинання світлового потоку прозорих розчинів з урахуванням характерної довжини хвилі речовини. Для кожної серії досліджуваних розчинів будували калібрувальні криві.

При визначенні концентрації аналізованих розчинів застосували різні довжини хвиль (табл. 2.8). Ширину кювети підбирали відповідно до аналізованих концентрацій.

Вміст дубильних сполук у відпрацьованих розчинах додатково визначали за спектральним методом дисперсійного рентгено-флюоресцентного аналізу (EDXRF). Метод заснований на дослідженні характерного спектру вторинного флюоресцентного випромінювання речовини під впливом жорсткого рентгенівського. Особливістю методу EDXRF є можливість експрес аналізу досліджуваного об'єкту за елементним складом при одночасному визначенні якісного та кількісного

вмісту елементів періодичної системи (від натрію до урану) у складних багатокомпонентних сумішах будь-якого агрегатного стану (діапазон концентрацій від 10^{-2} % до 100 %) [119].

Таблиця 2.8

Фотометрична характеристика розчинів речовин

Речовина	Довжина хвилі λ , нм	Область поглинання спектру
Дубитель хромовий (ХД)	540	видима
Дубитель титановий (СТА)	420	видима
Полімер СР	530	видима
Полімер ТР	530	видима
Полімер Кго	260	ультрафіолетова

За методом EDXRF проби відпрацьованих дубильних розчинів попередньо фільтрували. Одержані фільтрати переносили в сталеві кювети, дно яких попередньо було вкрито захисною лавсановою плівкою. Рентгено-флюоресцентний аналіз виконували на приладі X-Supreme 8000 (OXFORD, Велика Британія). Вимірювання проводили при 15 keV та 200 μ A з використанням детектора SDD без подачі гелію.

Спектрограми вмісту хрому і титану у зразках отримали у вигляді інтенсивності енергій металу (keV). Вміст хрому і титану у розчинах аналізували на підставі калібрувальних кривих. У табл. 2.9 наведений приклад результатів визначення вмісту хрому і титану у відпрацьованих дубильних розчинах за різними методами на підставі середньоарифметичного значення трьох паралельних дослідів.

Для встановлення механізму мінералполімерного дублення застосовано метод ІЧ-спектроскопії. Завдяки цьому методу можливе пряме визначення окремих класів органічних, неорганічних і координаційних сполук, функціональних груп чи структурних фрагментів, особливостей та характеру їх взаємодії.

Визначення вмісту металів у розчині різними методами

Метод дублення	Вміст металу у розчині, мг/дм ³			
	хром		титан	
	аналітичний	EDXRF	аналітичний	EDXRF
Хромовий	1426	1452	-	-
Титановий	-	-	2480	2545

У відповідності до основних законів поглинання-випромінювання, що дають співвідношення між величиною поглинання і кількістю поглинутої речовини. ІЧ-спектри отримують вимірюванням оптичної густини (D) речовини, яку визначають згідно [114, 120]:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (2.1)$$

де I_0 – інтенсивність монохроматичного світлового потоку, що діє на речовину; I – інтенсивність світлового потоку, що проходить крізь речовину; ε – молярний коефіцієнт поглинання; C – концентрація (моль/кг або моль/л); l – товщина шару, см.

У роботі виконали ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків колагенвмісного препарату після обробки полімерними матеріалами і титановим дубителем; жирувальними препаратами, хромовим дубителем і жирувальними препаратами (у перерахунку на сухий залишок полімеру, оксид хрому і титану, вміст активної речовини журувального препарату). Обробку здійснювали у скляних ємностях на установці для збовтування за таких умов: рідинний коефіцієнт (PK) 50, температура 20 °С, тривалість 1,5 год, витрата матеріалів 5,0 % від маси зразка. У подальшому оброблені зразки сушили, подрібнювали, спресовували у таблетки з бромідом калію і проводили ІЧ-спектроскопічний аналіз на спектрофотометрі TENSOR-37 (фірма BRUCER,

Німеччина). Товщину таблеток підбирали таким чином, щоб максимум робочих смуг коливання знаходився в області 20-80 % пропускання.

Одержані спектрограми пропускання в діапазоні 400-4000 cm^{-1} обробляли за методами «базової лінії» та «внутрішнього стандарту» [13, 120]. За внутрішній стандарт обрали смуги при частотах 2940-2920 та 1340-1330 cm^{-1} , що відповідають валентним (ν) і деформаційним (δ) коливанням груп $-\text{CH}$ та $-\text{CH}_2$, оскільки зміна оптичної густини у цьому діапазоні частот несуттєва.

З метою інтерпретації ІЧ-спектрів досліджуваних об'єктів при віднесенні тих чи інших смуг до конкретних функціональних груп чи структурних фрагментів враховували не тільки положення піків характерних частот, а й їх інтенсивність, форму, положення відносно інших смуг. Для цього використали різні джерела інформації в області інфрачервоної спектроскопії [13, 114, 115, 120].

У табл. 2.10 наведено найбільш характерні частоти смуг поглинання на ІЧ-спектрограмі вихідного колагенвмісного препарату.

Таблиця 2.10

**Основні частоти найважливіших смуг поглинання
на ІЧ-спектрограмі вихідного препарату колагену [102]**

Частота, cm^{-1}	Інтенсив- ність*	Тип сполуки, група
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>
3330-3400	с	Амід А (νNH), Іміни ($\nu\text{C}=\text{N}$), що перекриваються між- та внутрішньомолекулярними водневими зв'язками бічних ланцюгів (νOH)
3070-3085	сл	Амід В (100 % νNH)
2920-2940	срд	Алкани (νCH_2), алкени(νCH)
1640-1665	с	Амід І (80 % νCO ; 10 % νCN ; 10 % δNH); карбонільні сполуки, кислоти та їх похідні ($\nu\text{C}=\text{O}$); алкени ($\nu\text{C}=\text{C}$)

1	2	3
1530-1550	срд	Амід II (40 % ν CN; 60 % δ NH); карбонові кислоти (COO^-)
~1444	срд	Спирти (δ OH); заміщені алкени (δ CH); алкани (ν CH ₃)
1330-1345	сл	Алкани (δ CH ₃)
1230-1245	срд	Амід III (10 % ν CO; 30 % ν CN; 30 % δ NH; 10 % O=CN); аміни втор., трет. (ν CN); естери (ν COC); спирти (δ C=O, ν C=O)
1200-1230	срд	Спирти втор., трет. (ν C=O), дикарбонові кислоти (COC)
1160-1200	сл	Спирти втор., трет. (ν =CO)
1030-1120	сл	Спирти перв. (ν CO)
1081-1095	срд	Спирти перв. (ν CO) Карбоновий кістяк (C-C)
980-870	сл	Транс- алкени (ν CH)
~675	сл	Транс- та цис- алкени (δ CH), спирти (δ OH, зв'язані)
~558	срд	Амід VI

* с - сильна, срд - середня, сл - слабка

Для виявлення змін морфологічної структури дерми в результаті проведених технологічних процесів, які формують фізико-механічні властивості шкіряного напівфабрикату та шкіри, у роботі застосовані методи оптичної та електронної мікроскопії [109, 114, 121, 122].

Оптична просвітна мікроскопія (світлова мікроскопія) характеризується малою глибиною різкості та відносно невисокою роздільною здатністю, яка визначається довжиною хвилі світлового променя і складає приблизно 1 мікрометр. Для визначення глибини профарбування дерми дубильними сполуками та барвниками під час контролю технологічних обробок застосували лабораторний поляризаційний агрегатний мікроскоп «ЛОМО Полам Л-213» при збільшенні об'єктива $\times 10$.

Зміну надмолекулярної структури колагену дерми під час мінералполімерного дублення, характер відкладання в ній частинок дубильних сполук хрому і титану досліджували із застосуванням скануючої електронної мікроскопії (SEM) на приладі JSM-6490-LV, GEOL (Японія).

В основу скануючої електронної мікроскопії покладено дослідження поверхневої структури мікрооб'єкта шляхом аналізу відбитого «електронного зображення», що дозволяє спостерігати особливості структурних елементів на атомно-молекулярному рівні при високій роздільній здатності 1-5 нм ($\times 10$ – $\times 10^5$). Цей метод має ряд переваг у порівнянні з трансмісійною електронною мікроскопією (ТЕМ), яка передбачає дослідження ультратонких плівок товщиною, меншою ніж 100 нм. Метод SEM базується на фокусуванні електронних променів на поверхні певної ділянки зразка, внаслідок чого з поверхні емітуються вторинні та пружно-відбиті електрони. Сигнали променів детектуються і направляються на синхронізовану скануючу розгортку монітора, утворюючи зображення поверхні у різних режимах. Інтенсивність емітованих вторинних електронів залежить від хімічного складу та морфології поверхні. Ширина скануючої зони визначає величину збільшення зображення.

Зображення, отримані з використанням SEM, виглядають тривимірними, що більш зручно при вивченні структури. До досліджуваного зразка висувають ряд вимог. По-перше, його поверхня має бути електропровідною для виключення перешкод за рахунок накопичення поверхневого заряду при скануванні. По-друге, зразок повинен бути термічно-стабільним, оскільки його поверхня сильно нагрівається. Поверхню зразка роблять провідною за рахунок напилення металів (наприклад, золота, срібла), застосовуючи вакуумні напилювачі [121-122].

Застосування інтегрованої системи електронно-зондового аналізу INCA Energy на базі енерго- та дисперсійних спектрометрів (EDS + WDS, OXFORD, Велика Британія) дозволяє отримувати інформацію про елементний склад поверхні. Суть методу полягає у якісному та кількісному

аналізу спектрів рентгенівського випромінювання речовини внаслідок бомбардування останньої електронним променем (зондом) електронного скануючого мікроскопа з реєстрацією характеристичного та гальмівного рентгенівського випромінювання. В енерго-дисперсійному аналізаторі використовують напівпровідникові твердотільні детектори, що реєструють кількість квантів випромінювання та їх енергію. Вимірювання можуть бути проведені з реєстрацією домішок і чутливістю 0,1-0,01%. За допомогою цього методу визначено вміст та розподіл дубильних сполук у дермі.

Для мікроскопічного дослідження та електронно-зондового аналізу використано зрізи зразків напівфабрикату після хром- і титанполімерного дублення. Зразки попередньо висушували спиртово-ефірною сумішшю [109], потім робили електропровідними, напиляючи їх поверхню золотом. В результаті досліджень отримано мікрофотографії (x50, x200 та x2000 разів), а також спектрограми вмісту та розподілу оксидів хрому і титану у структурі дерми (розділ 3).

Серед останніх публікацій зустрічаються посилання на інструментально-розрахункові методи встановлення міжструктурних відстаней у колагені [132-133]. У даній роботі для дослідження структурних змін колагену під час полімерної обробки застосовано метод, заснований на визначенні лінійних розмірів і термостійкості досліджуваних зразків. Для цього із незолоної голини овчини вирізали зразки розміром 10 x 1 см. Довшу частину зразка розміщували у поздовжньому напрямку розташування волокон. Вирізаний зразок витягували по довжині, заміряли довжину і ширину у витягнутому стані у найбільш вузькому місці. Товщину зразка вимірювали за допомогою товщиноміру. Повністю занурений зразок витримували у киплячій воді протягом 60 с. Після цього знову вимірювали його лінійні розміри. По відношенню лінійних розмірів зразка у витягнутому та вільному стані до та після зварювання визначали міжструктурну відстань за формулою:

$$J = D \cdot \left(1 - \frac{H \cdot L}{h \cdot l}\right) \quad (2.2)$$

де L - довжина витягнутого зразка до зварювання, мм; H - товщина витягнутого зразка у найбільш вузькому місці до зварювання, мм; l - довжина після зварювання, мм; h - товщина після зварювання, мм; D - діаметр молекули колагену до зварювання (приймається 1,4 нм).

Одним з основних параметрів, що визначають якість та характеристику матеріалів від дифузії до фіксації реагентів на певному рівні структури колагену, є розмір частинок хімічних реагентів, у тому числі дубильних сполук. Важливим також є колоїднодисперсний стан дубильних сполук у розчинах, який залежить від багатьох чинників: природи, концентрації, агрегативної стійкості цих сполук, температури і та ін. [134-135].

Для визначення розміру та розподілу частинок дубильних сполук хрому і титану у розчині використали лазерний кореляційний аналізатор – спектрометр Zeta Sizer Nano-3, Malvern Instruments (Велика Британія). Діапазон приладу становить від 1 нм до 50 мкм [123]. Методика проведення дослідження полягала у наступному. Досліджувану пробу свіжоприготованих розчинів концентрацією 10, 20 (хромовий дубитель) та 10, 30, 50 г/дм³ (дубитель СТА) у кількості 1 мл вміщують у скляну оптичну кювету діаметром 10 мм, яку вводять у термостатовану лунку лазерного кореляційного спектрометру. Реєстрацію та статистичну обробку розсіяного від суспензії лазерного випромінювання (гелій-неоновий лазер LGN-111, потужність 25 мВт, $\lambda = 633$ нм) проводили протягом 120 с. Отриману автокореляційну функцію обробляли за допомогою комп'ютерної програми PCS-Sizemode v 1.61, яка визначає розподіл частинок за розміром. Таким чином експериментально підтверджено полідисперсний характер розподілу колоїдних частинок сполук хрому і титану у досліджуваних розчинах.

Отримані дані (табл. 2.11) використані під час визначення закономірностей у системі «колаген-полімер-дубитель» (розділ 3).

Потенціометричні дослідження виконували за допомогою приладу РН-013М – сучасного вимірювача рН, окисно-відновного потенціалу (ОВП) і температури, спеціально розробленого для точних вимірювань у складних умовах. Характеристика приладу: діапазон вимірювання рН – 0,00÷14,00; ОВП – 0÷(±1999) мВ; температура вимірювання – 0÷100 °С; похибка ± 0,01 рН. Визначення рН розчинів проводили за допомогою скляного електроду. Очищення електроду від реагентів здійснювали 10 %-им розчином карбонату натрію з подальшим ретельним промиванням дистильованою водою.

Визначення сухого залишку полімеру, яке дозволяє виявити його витрату під час обробки шкіри, передбачає попереднє сушіння і тарування бюксу на аналітичних терезах. У задалегідь тарованому бюксі зважують 3-5 г полімеру. У подальшому бюкс з відкритою кришкою сушать у сушильній шафі при температурі 105±5 °С до постійної маси.

Таблиця 2.11

**Середній розмір колоїдних частинок
у розчинах дубильних сполук хрому і титану**

Показник		Концентрація дубильних сполук, г/дм ³					
		хрому			титану		
		10,0	15,0	20,0	10,0	30,0	50,0
рН розчину		2,5	2,2	2,0	1,5	1,2	1,0
Фракція 1	Вміст частинок, %	67,7	65,9	63,2	21,4	18,5	8,5
	Розмір частинок, нм	24	24	24	80	64	66
Фракція 2	Вміст частинок, %	26,9	24,7	23,2	43,0	60,0	76,5
	Розмір частинок, нм	32	32	34	90	68	70
Фракція 3	Вміст частинок, %	9,4	9,4	11,6	35,6	21,5	15,0
	Розмір частинок, нм	61	63	62	120	80	78

Для підвищення точності та селективності визначення вмісту полімерних матеріалів – похідних малеїнової та акрилової кислоти у

вихідних та відпрацьованих розчинах у роботі застосовано фотометричний метод [114]. Вміст акрилатів у розчині визначали за допомогою індикатору у вигляді 0,1 %-ого розчину основного п-фуксину. Фотометричне дослідження аналізованих розчинів проводили в присутності 0,2 М лужного розчину біфталату калію при рН ~6,1. Вміст полімалеїнату аналізували в ультрафіолетовій області поглинання світла без попередньої обробки (табл. 2.8). Проби відпрацьованих розчинів попередньо фільтрували для відокремлення механічних домішок.

Для дослідженні в'язкості жирувальних матеріалів використали метод капілярної віскозиметрії, заснований на вимірюванні часу витікання з віскозиметра розчинника та розчинів різної концентрації [113, 114]. Відносну в'язкість 20 %-их емульсії препаратів визначали за допомогою віскозиметра ВПЖ-4 при температурі 20 ± 2 °С. Діаметр приладу підбирали таким чином, щоб одержані дані були найбільш достовірними.

Густина жирувальних матеріалів аналізували таким чином: чистий сухий пікнометр тарували на аналітичних терезах і заповняли до переливання досліджуваним матеріалом. Заповнений пікнометр термостатували (температура водяної бані 20 °С), потім закривали пробкою. Перелитий через край жирувальний препарат старанно знімали фільтрувальним папером. Після виймання пікнометра з водяної бані та підсихання його ще раз зважували [109, 113].

Температуру плавлення студнів желатину визначали фузіометричним методом. Для проведення фузіометричних досліджень у роботі використали драглі желатину, одержані з його 10 %-го розчину. Оброблені розчини витримували у фузіометрі спочатку 1,0 год при температурі 20 °С, а далі 1,0 год при 11 ± 1 °С. Температуру плавлення визначали за переходом драглів у в'язко-текучий стан в момент падіння тигля на дно склянки, використовуючи термометр з похибкою $\pm 0,1$ °С [109, 113].

З урахуванням екологічного спрямування роботи проведено екологічну оцінку розроблених технологій, яку здійснювали методом біотестування токсичності розчинів після дублення. Для цього застосували тест-культуру у вигляді гіллястовусих ракоподібних *Daphnia magna str.*, що обумовлено їх поширеністю у прісноводних водоймах та високою чутливістю до різних концентрацій токсичних речовин. Дослідні розчини аналізували за ступенем токсичності та гострою летальною концентрацією, спостерігаючи стан і виживання тест-культури при різному вмісті токсикантів протягом певного часу [124].

Біотестування проводили на профільтрованих через сітчастий фільтр пробах для усунення механічних частинок. Для контролю та розведення використали відстояну протягом 7 діб водопровідну воду із загальною жорсткістю 10,5-12,5 мг-екв/л, рН близько 7,5, температурою 20 ± 2 °C та вмістом кисню понад 6,0 мг/л.

У кожному з дослідних та контрольних тест-камер зі 100 мл досліджуваної проби вміщували по 10 тест-культур віком до 24 год. Для визначення ступеня токсичності відпрацьованих розчинів тестували нерозведену та розведені проби при кратності розведення (Кр) 10, 500, 1000, 5000, 10000.

Підрахунок кількості живих дафній здійснювали візуально через 1, 6, 24, 48 та 96 год від початку досліду, а потім на підставі одержаних даних визначали середньоарифметичний відсоток виживання трьох дослідів. Для розрахунку гострої летальної токсичності LD_{50} використали графоаналітичний метод та методи математичної статистики [125, 130].

У якості екологічних показників забруднення розчинів та стічних вод обрали показники біологічного споживання кисню (БСК) та хімічного споживання кисню (ХСК) [126].

2.3 Методи планування експерименту та статистичної обробки даних

Під час розв'язання поставлених завдань для забезпечення достовірних, відтворюваних результатів виконали статистичну обробку одержаних експериментальних даних з використанням сучасних комп'ютерної техніки і програм (Microsoft Office Excel 2010, РТС MathCAD 4.0 prime).

Оскільки у технології поширена не функціональна, а кореляційна залежність, тобто кожному значенню x відповідає певне середнє значення y , для оцінки ступеня залежності одного показника від іншого використали коефіцієнт кореляції [109]. При аналізі графічних залежностей враховували тільки ті залежності, коефіцієнт апроксимації яких був не менше 0,7500.

Побудову математичної моделі технологічного процесу в залежності від поставленої задачі виконували для мінімізації витрати матерів на одиницю готової продукції при збереженні якості; заміни витратних матеріалів на більш дешеві або дефіцитних – на поширені; скорочення тривалості обробки в цілому та на окремих операціях (процесах); зниження трудових витрат на одиницю продукції; покращення окремих показників готової продукції (однорідності, надійності) і т.і.

У роботі застосували різні методи планування експерименту: метод повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^3 , який дозволив реалізувати усі можливі повторювані комбінації рівнів незалежних змінних, кожна з яких примусово варіюють на двох рівнях; симетричний некомпозиційний квазі-Д-оптимальний план Пісочинського, у якому фактори варіюють на трьох рівнях (-1, 0, +1) [127-130]. Матриці планування, умови та результати обробки дослідних даних наведені у розділі 4. Математичної моделі та розрахунки коефіцієнтів рівнянь регресії процесу безпікельного хром- і титанполімерного дублення одягової шкіри з овчини наведені в *Додатку А*.

У виробничих умовах за відомими технологічними схемами не завжди вдається визначити оптимальне поєднання технологічних факторів, за якими у кожному конкретному випадку можна максимально наблизитись до необхідних властивостей готових шкіри чи хутра при мінімальній витраті хімічних реагентів. Розв'язання задач оптимізації та математичного моделювання складних технологічних систем має певну специфіку, зумовлену вузькою прикладною спрямованістю одержаних рішень або відсутністю достатньої інформації про механізм, який відбувається в системі, що призводить до випадкового характеру зміни критеріїв оптимізації і деяких факторів, а також значної кількості показників якості та факторів, задіяних при оптимізації та моделюванні [127-130]. Для пошуку оптимального або найкращого режиму проведення технологічного процесу у науково-дослідних роботах застосовуються різні статистичні методи обробки одержаних експериментальних даних.

У даній роботі пошук найбільш раціонального технологічного режиму проведення досліджуваних процесів мінералполімерного дублення здійснювали за допомогою різних методів оптимізації [127-131].

Під час пошуку оптимального значення технологічних параметрів у тому випадку, коли кількість критеріїв якості, за якими проводять оптимізацію, була понад 2, застосували метод багатокритеріальної оптимізації у вигляді узагальненої цільової функції [129]:

$$Y_{заг, r} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (1 - D_{jr})^2 \cdot W_j^2} \quad (2.3)$$

де $Y_{заг, r}$ - значення узагальненої цільової функції r -го дослідження експерименту, яка під час пошуку оптимуму прагне до ($Y_{заг, r} \rightarrow 0$) і дозволяє оцінити близькість цієї точки до гіпотетичного оптимального значення у кодованій формі, що дорівнює 1; D_{jr} - зведене до інтервалу 0-1 значення j -го відгуку (критерію якості) у r -му дослідженні експерименту,

залежно від обраної для певного критерію якості мети це значення обчислюють за різними формулами; W_j - значимість j -го критерію якості (відгуку) практично дорівнює $1/\sum_j$; m – кількість критеріїв якості відгуків.

За допомогою цього методу знайдено один з можливих оптимальних варіантів технології виробництва одягової шкіри з овчини хромполімерного дублення. Приклад розрахунку показника узагальненої цільової функції $Y_{\text{заг},r}$ наведено у *Додатку Б*.

Пошук та визначення оптимальних параметрів процесів мінералполімерного дублення також здійснювали шляхом вирішення компромісної оптимізації в області регресійних залежностей, отриманих в результаті математичного планування. Вирішення умовної компромісної задачі оптимізації процесів мінералполімерного дублення здійснювали градієнтним методом нелінійного програмування з використанням умов Куна-Такера в середовищі PTC MathCAD 4.0 prime [131].

За допомогою умов Куна-Такера задача нелінійного програмування пошуку екстремумів цільової функції у загальному вигляді зводиться до вирішення наступної системи нелінійних алгебраїчних рівностей та нерівностей:

$$\begin{cases} \nabla f(X) - \sum_{j=1}^j U_j \cdot \nabla G_j(X) - \sum_{k=1}^k V_k \cdot \nabla H_k(X) = 0 \\ G_j(X) \geq 0 \\ H_k(X) = 0 \\ U_j \cdot G_j(X) = 0 \\ U_j \geq 0 \end{cases} \quad (2.4)$$

Вирішення задач оптимізації та побудову оптимальних областей процесів мінералполімерного дублення виконано у середовищі системи комп'ютерної програми автоматизованого проектування MathCAD. Математичний пакет MathCAD є потужним інструментом для виконання інженерних та наукових розрахунків різного рівня складності: від

елементарних розрахунків до складних реалізацій різних числових методів, що потребують швидкого виконання математичних розрахунків без навичок програмування. Характерною особливістю цього математичного пакета є повна інтеграція документів з середовищем Microsoft Office Excel [131]. Протокол розрахунку оптимальної області хромполімерного дублення наведено у *Додатку В*.

Окремі прийоми, методи розрахунків та дослідження, якими користувались у роботі, більш докладно описані у розділах 3-4.

Висновки до розділу 2

Виходячи з необхідності більш раціонального використання сировинних, матеріальних та енергетичних ресурсів у шкіряному виробництві, а також для його екологізації метою дисертації обрано розробку хромошадної та безхромової технологій виробництва одягових шкір з овечої сировини шляхом сумісного застосування сучасних полімерних матеріалів та альтернативних мінеральних дубильних сполук на стадії дублення, а також нових жирувальних препаратів під час рідинного оздоблення.

З урахуванням поставленої мети об'єктом дослідження обрано процеси безпикельного хромового і титанового дублення з використанням полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот, предметом – закономірності формування структури та властивостей шкіряного напівфабрикату з овчини під час процесів хром- і титанполімерного дублення, а також рідинного оздоблення.

Для реалізації мети роботи застосовано модельні препарати колагену, шкіряний напівфабрикат та готову шкіру, а також хімічні матеріали як поширені у шкіряному виробництві, так і нового покоління у вигляді полімерних сполук, одержаних промисловим способом на основі

малеїнової та акрилової кислот і аніонних жирувальних препаратів на основі високоякісних натуральних жирів та синтетичних сполук.

Для визначення механізму та характеру взаємодії зазначених матеріалів з колагеном та їх технологічних можливостей, виявлення впливу умов обробки на перебіг технологічних процесів, властивості шкіряного напівфабрикату та шкіри використано низку традиційних фізико-хімічних, фізико-механічних та сучасних методів аналізу, у т.ч. реологічний, фузіометричний, спектрофотометричний, спектроскопічний, мікроскопічний, рентгено-флюоресцентний та електронно-зондовий.

З метою встановлення раціональних технологічних параметрів мінералполімерного дублення у роботі задіяно методи математичного планування експерименту та градієнтний метод умовної оптимізації з використанням умов Куна-Такера у середовищі програми MathCAD, а для забезпечення достовірних, відтворюваних результатів – статистичну обробку одержаних експериментальних даних. Для встановлення екологічного впливу розроблених технологій мінералполімерного дублення використано метод біотестування за допомогою водної тест-культури *Daphnia magna str.*

РОЗДІЛ 3

ДОСЛІДЖЕННЯ СИСТЕМИ «КОЛАГЕН-ПОЛІМЕР-ДУБИТЕЛЬ»

У шкіряному виробництві колаген піддається чисельним фізико-хімічним та механічним обробкам, що викликає змінювання його структури та властивостей. При удосконаленні технологічного процесу важливе значення має розуміння тих змін, що відбуваються у системі «колаген-хімічні матеріали», уявлення про складові такої системи. Особливості взаємодії у системі «колаген-полімер-дубитель» досліджували на моделях колагену – похідних основного протеїну дерми у вигляді желатину та препарату волокнистого колагену, а також під час обробки шкіряного напівфабрикату.

3.1 Модельні дослідження закономірностей процесів дифузії-фіксації в системі «колаген-полімер-дубитель»

Під час проведення процесу дублення у шкіряному напівфабрикаті відбуваються складні фізико-хімічні процеси, що пов'язані з дифузією та фіксацією застосованих матеріалів, утворенням нових або руйнуванням наявних зв'язків і зумовлюють формування структури та властивостей готової шкіри. Для ефективного проведення процесу дублення й отримання готової шкіри з високими показниками якості та виходу по площі необхідно забезпечити рівномірну дифузію, а вже потім – зв'язування застосованих реагентів з волокнистим колагеном [11, 13]. Швидкість проникання та рівномірність розподілу дубильного розчину в дермі залежать від доступності її структурних елементів, діаметра частинок і концентрації дубителя, процесів сорбції та хімічної взаємодії, що проходять як водночас, так і паралельно [46, 68]. На практиці для запобігання передчасного зв'язування дубильних сполук з колагеном та утворення стяжки лицьової поверхні шкіри більш рівномірну дифузію дубителя забезпечують шляхом

створення певного рН середовища, застосування маскувальних сполук, дубителів низької основності, нанокмпозитів і та ін. Для покращення фіксації дубителя передбачаються такі заходи як підвищення його основності лужними реагентами, пролежування або термічна обробка напівфабрикату наприкінці дублення [68, 104].

За результатами попередніх досліджень [87] виявлена можливість застосування сучасних полімерних сполук для обробки шкіряного напівфабрикату перед дубленням сполуками хрому. Застосування зазначених полімерів спочатку розглядали лише у відпрацьованому розчині з використанням похідної малеїнової кислоти (продукт К_{ро}). За всіх своїх переваг (підвищення відпрацювання дубильного розчину на 20 %, скорочення тривалості процесу дублення в два рази, висока якість напівфабрикату), такий спосіб громіздкий і не виключає застосування агресивних реагентів.

Виходячи з викладеного, було досліджено закономірності, що відбуваються у системі «колаген-полімер-хромовий дубитель», для обґрунтування доцільності процесу безпикельного хромового дублення в присутності нових полімерів – похідних акрилової кислоти (продукти СР та ТР), а для обґрунтування доцільності створення безхромового способу титанового дублення вивчено закономірності, що відбуваються в системі «колаген-полімер-титановий дубитель» в присутності більш широкого спектру полімерних матеріалів – похідних малеїнової (продукт К_{ро}) та акрилової кислот (продукти ТР та СР). Під час експерименту аналізували вплив виду та витрати полімерних і дубильних сполук.

Для виявлення змін, що відбуваються у системі «колаген-полімер-дубитель», досліджено дифузію дубильних сполук хрому (ХД) і титану (СТА) в драглі, одержані з 5,0 %-их розчинів желатину [135]. Дослідження виконували за класичною методикою дублення желатину, за якою розчини основного сульфату хрому у кількості 1,2, 1,4 та 1,6 % (у перерахунку на оксид хрому) та сульфатотитанілату амонію у кількості 1,0, 3,0 та 5,0 % (у

перерахунку на оксид титану) заливали в пробірки з драглями желатину, попередньо обробленими полімерними сполуками у кількості 1,0-2,0 % від маси желатину (на сухий залишок) та фіксували глибину проникнення дубильних сполук у часі (через 0,5, 1,0, 2,0, 3,0, 4,0 та 6,0 год).

У якості контролю використали драглі желатину, підкислені 0,5 н розчином сірчаної кислоти до значення рН \sim 3,1. Витрату полімеру визначили на підставі попередніх досліджень [87], а витрату дубителя – з метою більш раціонального його використання [136]. Глибину проникнення дубителів в драглі желатину вивчали по довжині стовпчика драглів желатину, забарвлених дубильними сполуками, з точністю $\pm 0,5$ мм. За показником оптичної густини (D_0) визначали концентрацію дубителя (С) у перерахунку на оксиди металів. Для спостереження кінетики дифузії СТА, що є безбарвною речовиною, до розчину желатину додавали 3,0 %-ий розчин пероксиду водню, який з титановим дубителем утворює комплексну сполуку титану жовтого кольору [137].

Експериментально встановлено, що полімерна обробка сприяє сорбції дубильних сполук хрому в драглі желатину у більшості випадків (рис. 3.1). Сорбція хромового дубителя зменшується при витраті 1,0 % продукту TP, 1,2 та 1,4 % сполук хрому. При шестигодинній обробці спостерігається зменшення сорбції при 2,0 % продуктів TP та CP, 1,6 % хромового дубителя. Сорбція останнього збільшується лише при витраті продукту TP у 1,0 %, дубителя у 1,6 %. Незалежно від витрати хромового дубителя найбільша сорбція спостерігається при витраті продукту CP 1,0 %.

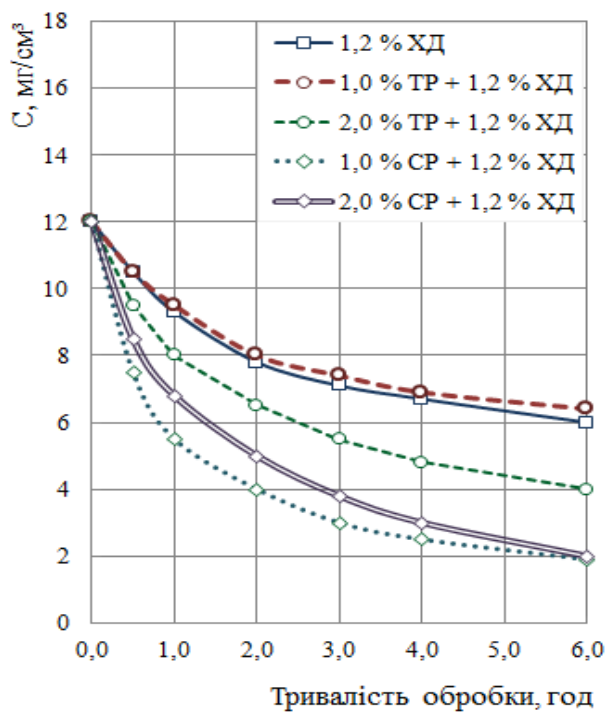
При дослідженні системи «колаген-полімер-титановий дубитель» виявлено, що, незалежно від витрати дубителя, найбільша сорбція спостерігається при 1,0 % продукту Kго і 3,0 % дубителя, найменша – при 2,0 % продукту CP і 5,0 % дубителя (рис. 3.2). Для визначення швидкості сорбції дубителя драглями при одночасному процесі хімічного зв'язування розраховували коефіцієнт дифузії D , $\text{мм}^2/\text{год}$, за формулою:

$$D = \frac{x_1^2 - x_2^2}{4 \cdot \tau \cdot \ln\left(\frac{C_2}{C_1}\right)} \quad (3.1)$$

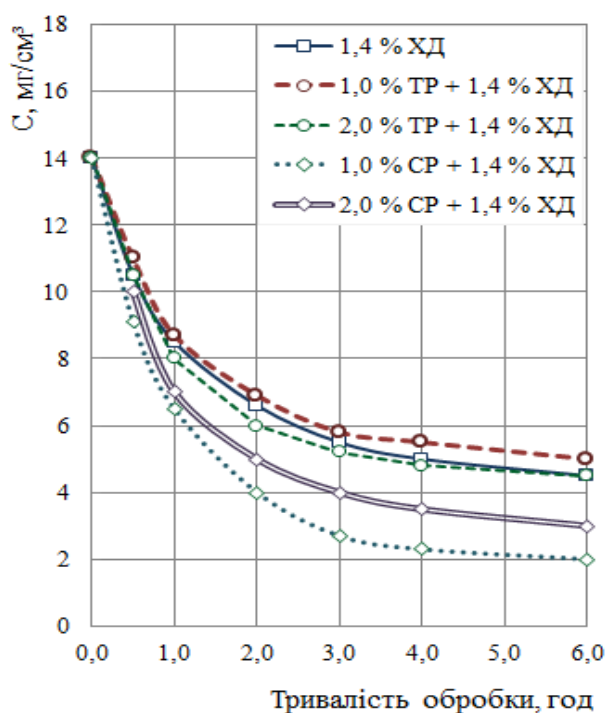
де x_1 та x_2 - відстані від точки відліку, мм, через проміжок часу τ , год; C_1 та C_2 - концентрація дифундуючої речовини (у нашому випадку дубителя), мг/см³, відповідно на відстані x_1 та x_2 .

Під час визначення коефіцієнту дифузії сполук хрому встановлено (табл. 3.1), що порівняно з контрольною групою протягом перших трьох годин проникнення дубителя в драглі желатину прискорюється при низькій (1,0 %) витраті продукту СР, незалежно від витрати дубителя, а при високій (2,0 %) витраті полімеру – лише при 1,4 та 1,6 % дубителя (*досліди 5, 6*). Зі збільшенням тривалості обробки драглів желатину коефіцієнт дифузії зменшується за винятком *досліду 2* (витрата полімеру 1,0 %, дубителя – 1,4 %). У випадку застосування продукту ТР спостерігається інша тенденція: при низькій витраті полімеру (1,0 %) і витраті дубителя 1,2 та 1,4 % (*досліди 7, 8*) дифузія дубителя є меншою відносно контролю протягом всієї тривалості обробки, а при високій витраті полімеру (2,0 %) швидкість проникнення збільшується незалежно від витрати дубителя протягом перших трьох годин. У *досліді 9* при застосуванні 1,0 % продукту ТР і 1,6 % дубителя швидкість дифузії протягом перших двох годин не відрізняється від контрольного *досліду 15к*, але у подальшому перевищує контрольні показники.

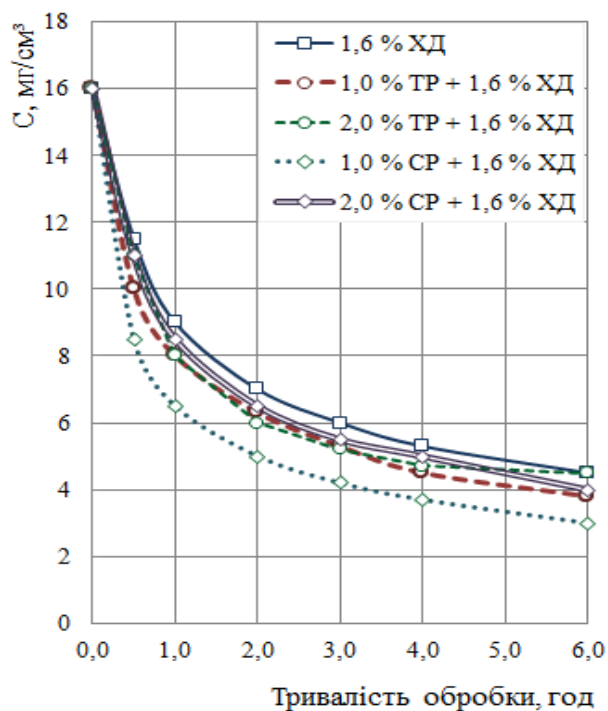
Під час визначення коефіцієнту дифузії дубильних сполук титану встановлено (табл. 3.2), що порівняно з контрольним дослідом у всіх випадках обробка продуктом Кго прискорює проникнення дубителя в драглі желатину, за винятком низької витрати дубителя (*досліди 1, 4*). При використанні продукту СР проникнення сполук титану в драглі желатину прискорюється при 1,0 % полімеру та 3,0 і 5,0 % дубителя (*досліди 8, 9*).



a

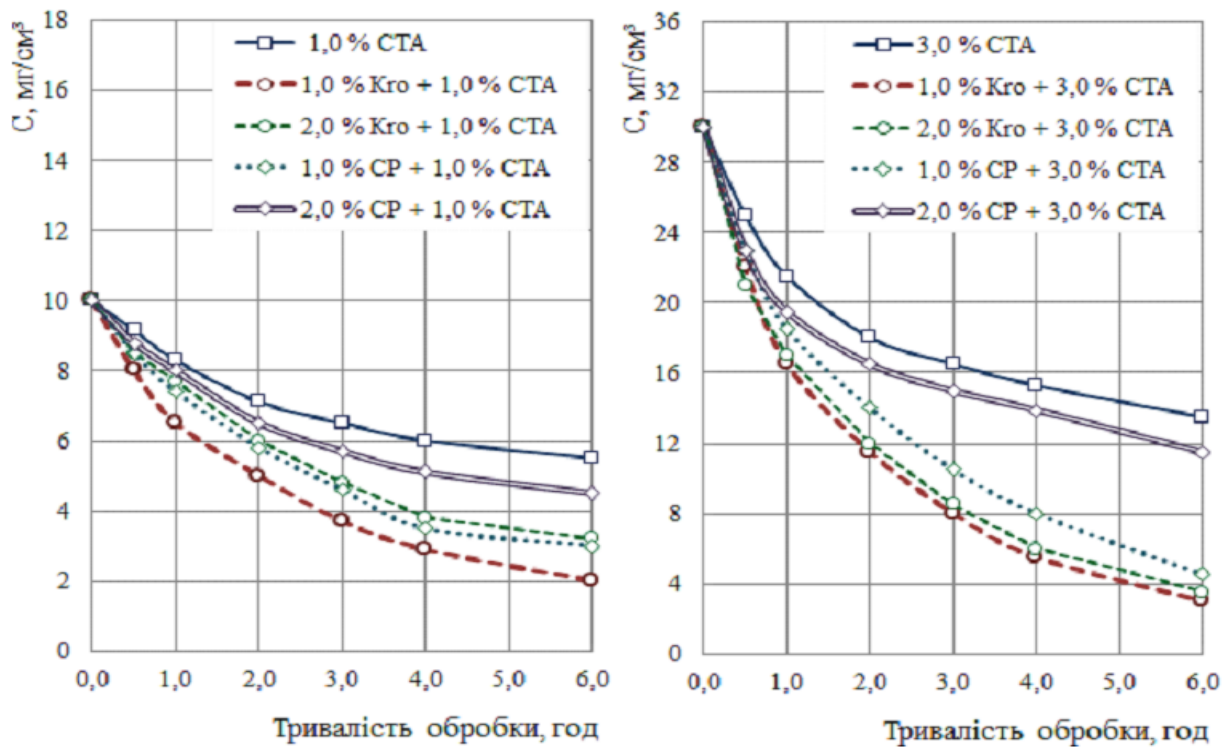


б



в

Рис. 3.1. Кінетика сорбції дубильних сполук хрому у часі при витраті 1,2 % (а), 1,4 % (б), 1,6 % (в)



а

б

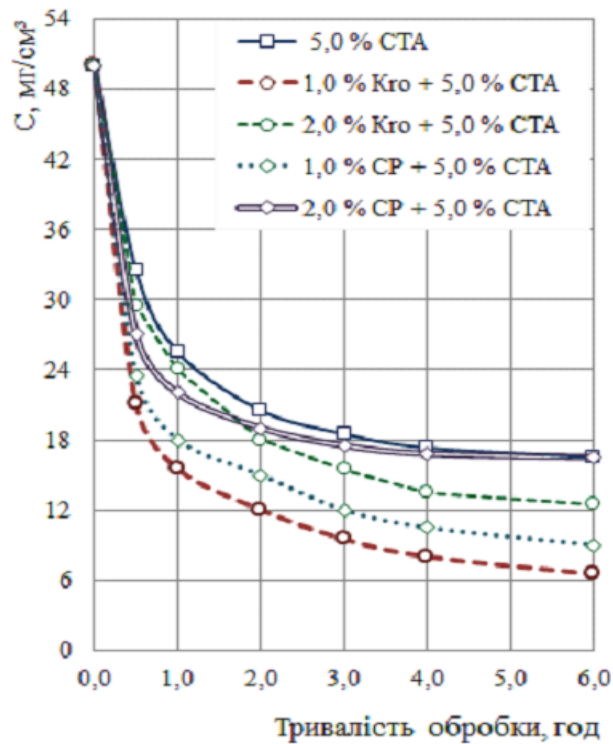


Рис. 3.2. Кінетика сорбції титанового дубителя у часі при витраті 1,0 % (а), 3,0 % (б), 5,0 % (в)

В інших випадках дифузія або не змінюється (дослід 7), або зменшується (досліди 10-12).

Таблиця 3.1

**Вплив умов обробки на дифузію хромового дубителя
в драглі желатину**

Дослід	Витрата, %		Коефіцієнт дифузії, мм ² /год, через				
	полімер	ХД	0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год	6,0 год
При використанні продукту СР							
1	1,0	1,2	90,0	72,4	21,2	16,4	8,5
2	1,0	1,4	88,7	36,6	17,0	16,1	11,3
3	1,0	1,6	74,4	33,8	20,8	10,5	7,7
4	2,0	1,2	81,2	30,6	19,9	8,5	5,2
5	2,0	1,4	79,9	34,3	18,1	16,9	7,6
6	2,0	1,6	65,9	32,6	11,3	10,1	9,1
При використанні продукту ТР							
7	1,0	1,2	24,6	12,2	10,4	8,5	6,4
8	1,0	1,4	41,2	20,5	15,9	8,6	7,6
9	1,0	1,6	64,4	25,5	17,8	11,5	10,7
10	2,0	1,2	47,1	32,2	24,5	19,5	4,3
11	2,0	1,4	61,4	45,7	20,4	14,2	7,2
12	2,0	1,6	81,2	35,6	18,7	12,7	6,5
Без використання полімерних сполук							
13к	–	1,2	35,5	15,7	18,7	8,7	7,1
14к	–	1,4	41,4	20,5	19,6	8,9	8,5
15к	–	1,6	64,4	25,5	10,7	9,7	9,1

Виявлені закономірності можна пояснити утворенням малопроникної мембрани з продуктів взаємодії у системі «колаген-полімер-дубитель», а також різницею у хімічній будові та розмірах

частинок полімерних сполук: так, якщо усереднений розмір частинок продукту Кго (похідної малеїнової кислоти) становить 17 нм, то у похідних акрилової кислоти він інший: продукт ТР – 70, продукт СР – 180 нм [99]. Крім того, на дифузію дубильних сполук суттєво впливає їх колоїднодисперсний стан у розчині [7, 68].

Таблиця 3.2

**Вплив умов обробки на дифузію титанового дубителя
в драглі желатину**

Дослід	Витрата, %		Коефіцієнт дифузії, мм ² /год, через				
	полімер	СТА	0,5 год	1,0 год	2,0 год	3,0 год	6,0 год
При використанні продукту Кго							
1	1,0	1,0	44,9	24,4	15,6	6,2	3,3
2	1,0	3,0	58,2	31,3	17,0	7,1	1,3
3	1,0	5,0	26,5	13,0	8,9	4,7	2,3
4	2,0	1,0	39,9	20,6	14,9	6,2	3,4
5	2,0	3,0	39,9	24,3	13,1	6,5	1,4
6	2,0	5,0	25,9	12,6	8,3	5,1	2,5
При використанні продукту СР							
7	1,0	1,0	45,0	24,2	15,6	6,2	3,4
8	1,0	3,0	39,4	30,6	16,5	6,9	1,4
9	1,0	5,0	26,8	12,8	7,8	4,9	2,4
10	2,0	1,0	45,1	24,9	16,2	6,2	3,3
11	2,0	3,0	32,9	14,2	8,9	4,9	1,2
12	2,0	5,0	19,9	10,3	7,3	4,1	2,1
Без використання полімерних сполук							
13к	–	1,0	45,0	24,2	15,6	6,2	3,4
14к	–	3,0	34,3	22,7	11,9	5,7	1,3
15к	–	5,0	24,5	12,0	7,3	4,4	2,3

За результатами визначення розміру та розподілу частинок досліджуваних мінеральних сполук у розчині методом лазерної кореляційної спектроскопії (розділ 2, табл. 2.10) встановлено не лише менший розмір частинок хромового дубителя порівняно з титановим (відповідно 24 та ~70 нм), а й полідисперсний характер останнього. Характерною особливістю розчинів титанового дубителя є наявність фракції з розміром частинок 120 нм при низькій (10 г/дм³) концентрації. Цим і можна пояснити зменшення швидкості дифузії у драглі желатину, обробленого похідною акрилової кислоти, дубильних сполук титану порівняно зі сполуками хрому.

Для подальшого дослідження змін у системі «колаген-полімер-дубитель» [136] застосували фузіометричний метод, який полягає у встановленні температури плавлення драглі желатину [13].

За певних умов обробка дерми різноманітними хімічними реагентами може викликати зміни колагену у напрямі його розщеплення, розпаду (або розчинності) та виплавлення. Під розпадом, або розчинністю, розуміють утворення з колагену продуктів, не здатних до драглеутворення при охолодженні та певній концентрації. Під виплавленням, навпаки, розуміють утворення водорозчинних продуктів колагену, здатних до драглеутворення. Здатність продуктів виплавлення до драглеутворення і, навпаки, її відсутність у продуктах розпаду вказує на відмінності структури. Отримання продукту з тими чи іншими властивостями обумовлюється різною природою процесів розщеплення колагену. Під розщепленням слід розуміти сукупність процесів розділення структурних елементів протеїну з руйнуванням різних форм та видів зв'язків: поздовжнє розщеплення або розпушення, тобто руйнування поперечних зв'язків, що характеризується виплавленням; поперечне розщеплення – руйнування зв'язків у головних ланцюгах, що характеризується розпадом або розчинністю. Разом з тим, при розділенні елементів структури можливе утворення нових зв'язків, що обумовлює появу нових структур та зміну фізико-хімічних властивостей.

Таким чином, за температурою плавлення драглів желатину можна встановити міцність зв'язків, утворених в структурі колагену після його обробки, у тому числі за участю дубильних сполук.

З урахуванням викладеного у роботі використали драгли, що були одержані з 10 %-го розчину желатину. Дубитель та полімерні сполуки дозували в розчин желатину у такій самій кількості, що й при дослідженні процесу дифузії. З даних табл. 3.3 випливає, що обробка желатину полімерними сполуками підвищує температуру плавлення ($T_{пл}$) його драглів лише на 2,6-5,1 °С, при цьому вплив витрати полімеру на цей показник несуттєвий. Це вказує на можливе утворення у структурі певних, хоча й неміцних зв'язків.

Таблиця 3.3

**Вплив умов полімерної обробки
на температуру плавлення желатину [98]**

Дослід	Витрата полімеру %			$T_{пл}, ^\circ\text{C}$
	Kpo	CP	TP	
1	1,0	–	–	33,2
2	2,0	–	–	33,4
3	–	1,0	–	34,1
4	–	2,0	–	35,7
5	–	–	1,0	33,5
6	–	–	2,0	34,1
7к	–	–	–	30,6

При застосуванні сполук хрому без попередньої полімерної обробки температура плавлення залежить від витрати дубителя: зі збільшенням цього чинника від 1,2 до 1,6 % вона зростає на 70,9-74,4 °С порівняно з вихідним желатином (табл. 3.4). Сумісне застосування полімерних та дубильних сполук хрому (досліди 1-12) підвищує цей показник: для продукту TP – на 71,9-81,4 °С, при цьому зі збільшенням витрати дубителя

температура плавлення зростає; для продукту СР – на 72,4-84,9 °С, при цьому зі збільшенням витрати дубителя температура плавлення, навпаки, зменшується.

Таблиця 3.4

Вплив умов обробки на температуру плавлення

Дослід	Витрата, %			T _{пл} , °С	Дослід	Витрата, %			T _{пл} , °С
	полімер		ХД			полімер		СТА	
	ТР	СР				Кро	СР		
1	1,0	–	1,2	105,5	16	1,0	–	1,0	37,3
2	1,0	–	1,4	112,0	17	1,0	–	3,0	47,6
3	1,0	–	1,6	112,0	18	1,0	–	5,0	49,8
4	2,0	–	1,2	107,5	19	2,0	–	1,0	38,5
5	2,0	–	1,4	108,0	20	2,0	–	3,0	49,9
6	2,0	–	1,6	108,5	21	2,0	–	5,0	50,9
7	–	1,0	1,2	109,0	22	–	1,0	1,0	37,4
8	–	1,0	1,4	115,5	23	–	1,0	3,0	48,8
9	–	1,0	1,6	103,0	24	–	1,0	5,0	49,7
10	–	2,0	1,2	108,5	25	–	2,0	1,0	44,1
11	–	2,0	1,4	112,0	26	–	2,0	3,0	53,2
12	–	2,0	1,6	109,5	27	–	2,0	5,0	52,0
13	–	–	1,2	101,5	28	–	–	1,0	33,4
14	–	–	1,4	103,0	29	–	–	3,0	42,9
15	–	–	1,6	105,0	30	–	–	5,0	44,0

Під час застосування сполук титану без полімерної обробки температура плавлення залежить від витрати дубителя таким чином: зі збільшенням цього чинника від 1,0 до 5,0 % вона зростає на 2,6-13,4 °С порівняно з вихідним желатином. Сумісне застосування полімерних та дубильних сполук титану (досліди 16-27) підвищує цей показник: для

продукту Kro – на 6,7-20,3 °С, для продукту CP – на 6,8-22,6 °С. Збільшення витрати дубителя обумовлює зростання температури плавлення у всіх випадках.

Оскільки під час дублення процеси дифузії та фіксації дубильних сполук невід’ємні один від одного, досліджено взаємозв’язок між цими процесами в аналізованих системах. На основі графічних залежностей (рис. 3.3) встановлено характер кривих, що описують залежність температури плавлення драглів желатину від коефіцієнту дифузії дубильних сполук. У всіх випадках полімерна обробка обумовлює ідентичне розташування кривих: За (желатин + продукт CP + ХД) та 2а (желатин + продукт TP + ХД) – відносно кривої 1а (желатин + ХД); кривих 2б (желатин + продукт CP + СТА) та 3б (желатин + продукт Kro + СТА) – відносно кривої 1б (желатин + СТА) у напрямку зростання температури плавлення.

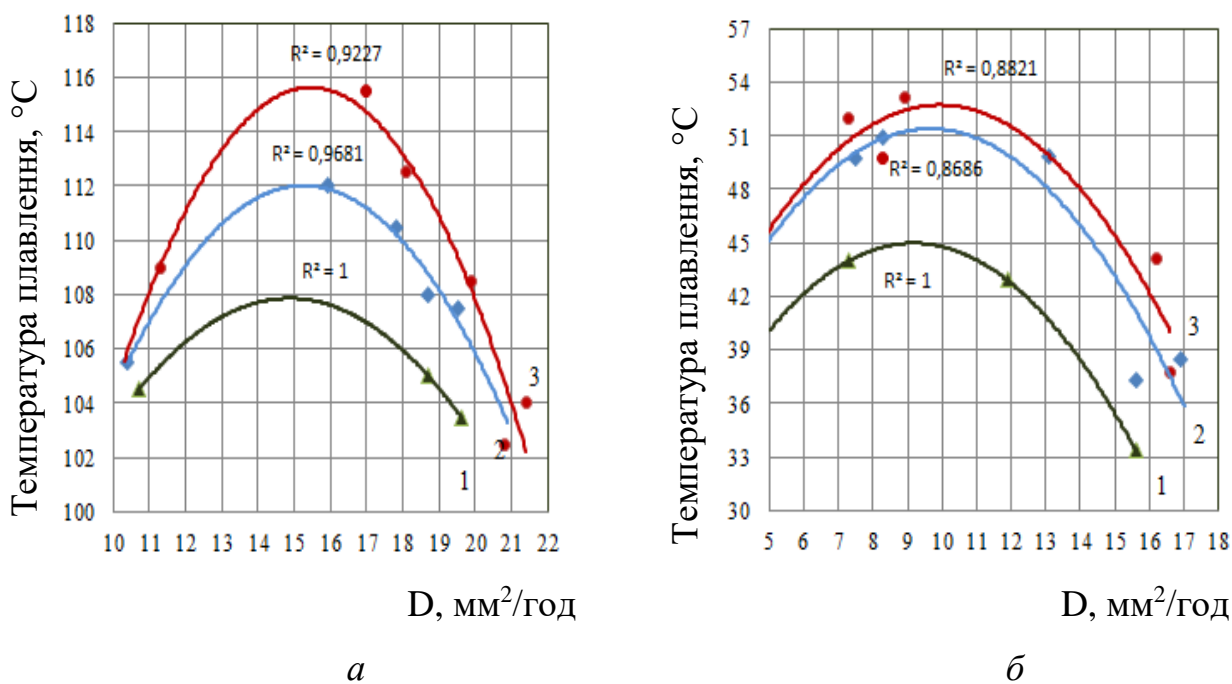


Рис. 3.3. Взаємозв’язок коефіцієнту дифузії і температури плавлення драглів желатину після обробки хромовим (а) і титановим (б) дубителями протягом 2 год

Наявність зростаючої та спадної ділянок кривих можна пояснити, з одного боку, блокуванням активних груп білка полімерами з утворенням нових зв'язків, що сприяє більш повній дифузії та поступовій фіксації дубителя до моменту утворення мембрани з продуктів взаємодії (ділянка зростання), а з іншого – обмеженістю сорбції дубителя та насиченням активних центрів у структурі желатину (спадна ділянка).

Для підтвердження того, що дубильні сполуки хрому і титану в присутності полімерів не просто відкладаються, а фіксуються у структурі дерми, додатково проаналізовано взаємодію дубителів з колагеном як основної складової волокнистого препарату, одержаного з недублених відходів шкіряного виробництва, за різних умов підготовки до дублення [138]. Досліджували зразки обробляли шляхом різної підготовки до дублення: *I група* – обробка продуктом К_{ро}; *II група* – продуктом ТР; *III група* – продуктом СР; *IV група* – сірчаною кислотою; *V група* – сульфатом амонію, за наступними параметрами: рідинний коефіцієнт (РК) – 10, тривалість – 1,0 год; витрата матеріалів: полімери – 20, хромовий дубитель – 20, титановий дубитель – 30, сульфат амонію – 30 г/дм³, сірчана кислота – до значення рН ~ 3,0. Витрату хімічних матеріалів розраховували від маси зразків колагену (у перерахунку на активну речовину або сухий залишок полімеру). Фіксацію дубителя виявляли за допомогою коефіцієнту зв'язування К_{зв} по різниці між кількістю сорбованих та незв'язаних (елюйованих 0,1 н розчином сірчаної кислоти) дубильних сполук по формулі:

$$K_{зв} = \frac{m_{пог} - m_{ел}}{m_{пог}} \quad (3.2)$$

де $m_{пог}$ - маса дубителя (у перерахунку на оксиди хрому і титану), сорбована колагеном, г; $m_{ел}$ - маса дубителя, що елююється 0,1 н розчином сірчаної кислоти, г.

Експериментально встановлено (рис. 3.4 а), що полімерна обробка сприяє збільшенню показника коефіцієнта зв'язування дубильних сполук хрому з колагеном у всіх випадках. При цьому фіксація дубителя покращується у такій послідовності: продукт СР > продукт Кго > продукт ТР > солювання > пікелювання.

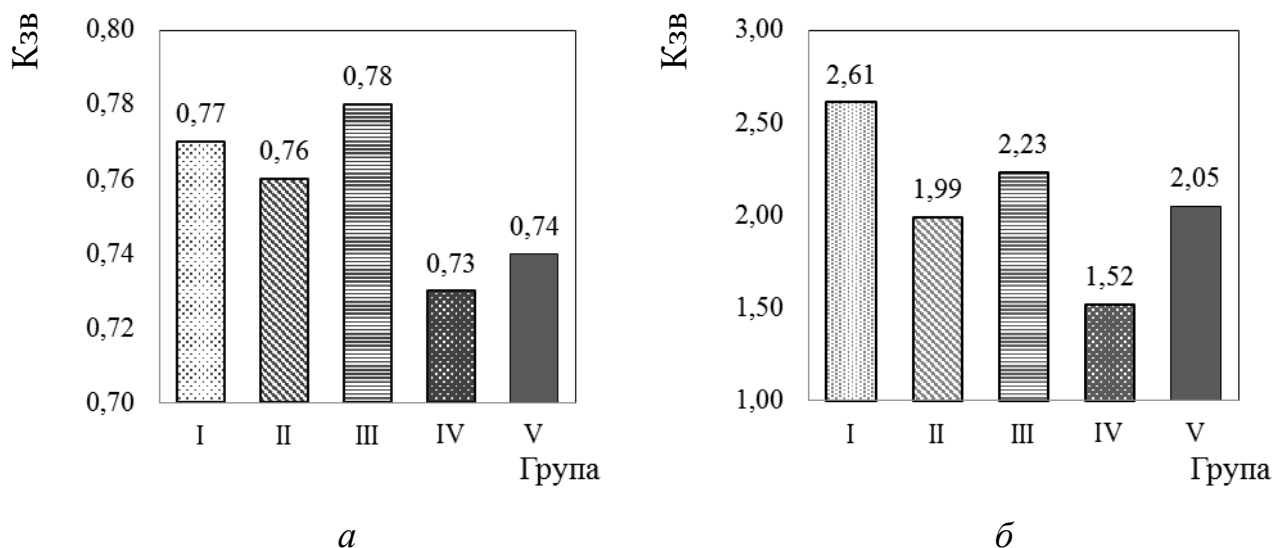


Рис. 3.4. Вплив умов обробки на дубильну здатність сполук хрому (а) і титану (б)

Встановлено (рис. 3.4 б), що порівняно з традиційними пікелюванням та солюванням (IV-V групи) полімерна обробка сприяє збільшенню коефіцієнта зв'язування дубильних сполук титану з колагеном у випадку застосування продуктів Кго (I група) та СР (III група), і, навпаки, зменшенню цього показника при використанні продукту ТР (II група) щодо пікелювання (IV група).

3.2 ІЧ-спектроскопічні дослідження взаємодії колагену з полімерами та дубильними сполуками титану

Для встановлення механізму титанполімерного дублення проведено ІЧ-спектроскопічні дослідження волокнистого препарату колагену,

обробленого у лабораторних умовах полімерами – похідними малеїнової та акрилових кислот – і дубильними сполуками титану у вигляді сульфатотитанілату амонію [138]. Визначено характер та зміну відносної оптичної густини смуг поглинання функціональних груп цього білка в залежності від виду застосованих полімерів.

При загальному розгляді одержаних спектрограм (рис. 3.5) впливають наступні закономірності:

- наявність сильної широкої смуги поглинання в області частот 3200-3600 cm^{-1} , що можна пояснити утворенням міжмолекулярних водневих зв'язків аміних та гідроксильних груп;

- зменшення інтенсивності смуг поглинання при частотах 3082-3348, 1538-1545, 1231 cm^{-1} , що відповідають коливанням Амідів А, В, ІІ, ІІІ.

Більш докладний аналіз спектрограм зразків препарату колагену в результаті обробки полімерами та дубильними сполуками титану виявив чіткі зміни характеру окремих смуг поглинання та відповідної оптичної густини.

Зміну показника відносної оптичної густини Z визначали відношенням відносної оптичної густини для вихідного препарату колагену D_i/D_c (К) до відносної оптичної густини цього препарату після обробки дубильними сполуками титану D_i/D_c (К+СТА), а також до відносної оптичної густини препарату після обробки полімерними сполуками і дубителем D_i/D_c (К+полімер+СТА) (табл. 3.5).

Зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах модифікованих зразків, обумовлене взаємодією в системі «колаген-хімічні матеріали», відповідає збільшенню величини показника Z ($Z > 1,0$). Збільшення інтенсивності смуг поглинання, обумовлене присутністю функціональних угруповань (зв'язків) застосованих реагентів, відповідає зменшенню цього показника ($Z < 1,0$).

Обробка колагенового препарату лише одним дубителем СТА призводить до зменшення інтенсивності смуг поглинання при частотах 3390,

1647, 1534 cm^{-1} , які відповідають коливанням азотовмісних складових Амідів А, І, ІІ, вторинних і третинних амінів, а також водневих зв'язків карбонільних сполук. Карбоксильні групи колагену не приймають участі у взаємодії з титановими комплексами, що повною мірою відповідає сучасним уявленням про механізм процесу дублення сполуками титану [58, 59].

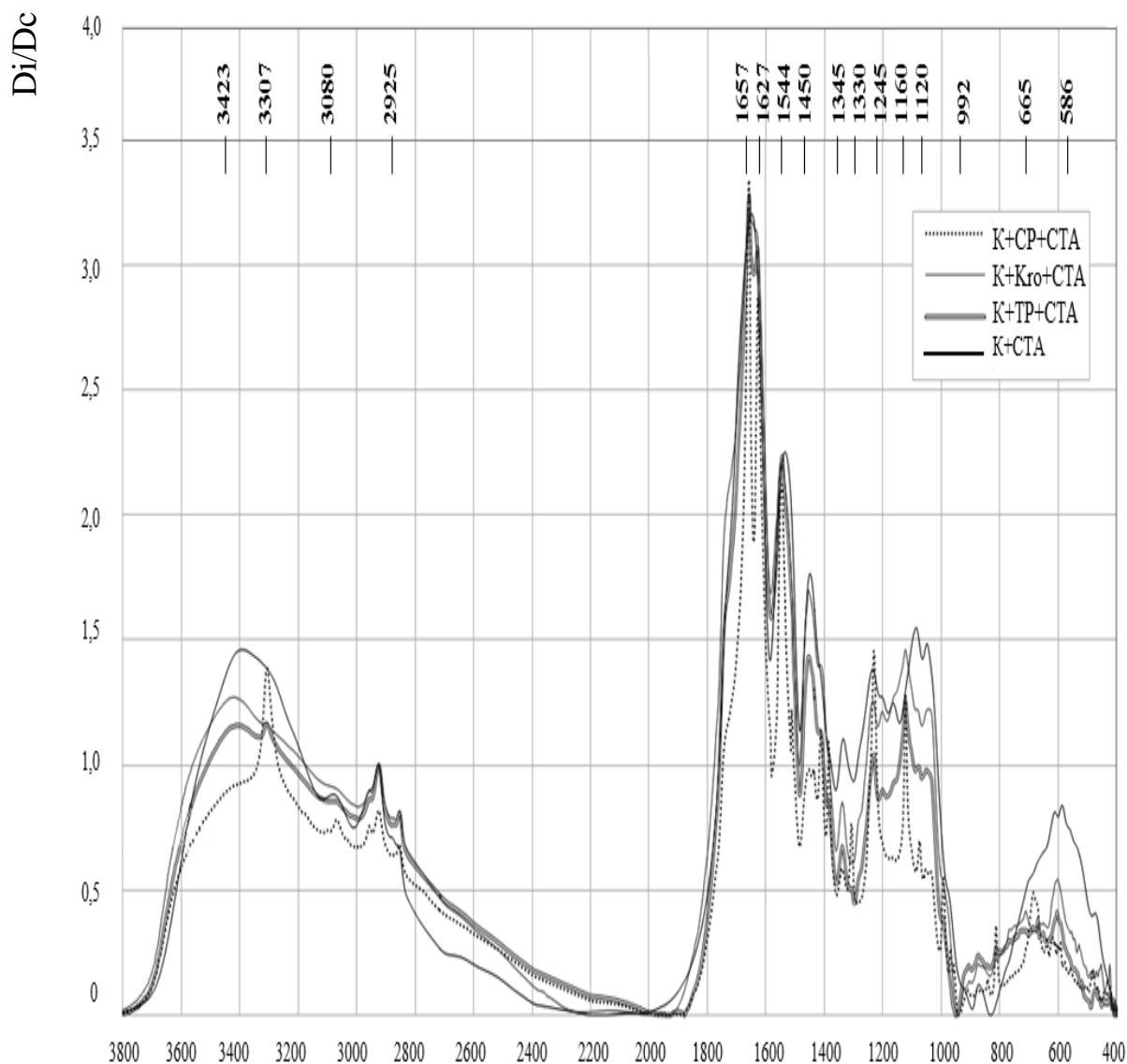


Рис. 3.5. ІЧ-спектрограми препарату колагену після обробки полімерами та дубильними сполуками титану

**Зміна відносної оптичної густини на ІЧ-спектрограмах препарату
колагену після обробки полімерами та дубильними сполуками титану**

Частота, см ⁻¹	Тип сполуки, група	Зміна відносної оптичної густини Z			
		СТА	CP + СТА	TP + СТА	Kro + СТА
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
3307-3423	Амід А (ν NH) Іміни (ν CN) Між- та внутрішньо- молекулярні водневі зв'язки бічних ланцюгів (ν OH)	1,339	1,697	0,401	2,036
3076-3080	Амід В (100 % ν NH), Димери кислот (ν OH), Алкени (ν CH)	0,899	1,496	–	–
2920-2930	Алкани (ν CH ₂), Алкени (ν CH)	1,000	1,000	1,000	1,000
1627-1657	Амід І (80 % ν CO, 10 % ν CN, 10 % δ NH); Карбонільні сполуки (ν C=O)	1,376	0,582	0,378	0,541
1533-1544	Амід ІІ (40 % ν CN, 60 % δ NH) Карбонові кислоти (COO ⁻)	1,000	1,222	1,029	0,733
1440-1450	Алкани (δ CH ₃) Спирти (δ OH) Алкени заміщені (δ CH)	0,978	0,301	0,908	0,737
1330-1345	Алкани (δ CH ₃)	1,000	1,000	1,000	1,000
1230-1245	Амід ІІІ (10 % ν CO, 30 % ν CN, 30 % δ NH, 10 % CN=O) Аміни (ν CN) Спирти (δ C=O, ν C=O)	0,918	0,708	1,071	1,087
1160-1230	Спирти втор., трет. (ν C=O) Дикарбонові кислоти (ν COC)	0,809	1,570	1,525	1,334

Продовження табл. 3.5

1	2	3	4	5	6
1030-1122	Карбоновий каркас (C-C), Спирти перв., втор., трет. (ν C=O)	0,528	1,524	0,723	0,599
665-992	Металалкани (CH ₃) Спирти (δ ОН, зв'язані)	1,159	1,635	1,348	–
586-600	Сульфатотитанілати (зв'язані)	0,833	1,922	0,840	0,800

У всіх випадках попередня обробка зразків полімерними сполуками послаблює взаємодію титанового дубителя з азотовмісними групами Аміду I при частоті 1656 cm^{-1} . Разом з тим, полімерні сполуки посилюють взаємодію дубителя з азотовмісними групами інших типів Амідів: продукти К₉₀ та СР – Амід А при частотах 3423 та 3307 cm^{-1} відповідно, продукти СР та ТР – Амід II при 1544 cm^{-1} , продукт СР – Амід В при 3069 cm^{-1} , продукти ТР та К₉₀ – Амід III при 1337 cm^{-1} . Ці зміни можуть вказувати як на взаємодію гідроксильних та карбоксильних груп полімерів з амінними, пептидними та гідроксильними групами колагену, так і на утворення зв'язків між колагеном, титановим дубителем та полімерними сполуками.

Розщеплення смуги поглинання в області 1656 cm^{-1} з утворенням нового піку при частоті (1627 cm^{-1}) може свідчити про розклинювання структури колагену під впливом полімерів, що призводить до розриву між- та внутрішньомолекулярних водневих зв'язків між пептидними групами білка та комплексними сполуками титану. При цьому не виключена можливість взаємодії із застосованими реагентами карбоксильних (частота 1544 cm^{-1}) та гідроксильних груп колагену при частотах 1231, 1071 cm^{-1} з утворенням нових водневих зв'язків з комплексами титану.

Після обробки полімерами в області частот 1221, 1163, 1122 та 1035 cm^{-1} спостерігається підвищення інтенсивності смуг поглинання, які відповідають валентним коливанням СО-груп спиртів. У разі застосування

одного з акрилатів (продукт СР) інтенсивність смуги при 1035 см^{-1} збільшується, ймовірно, через наявність ненасичених зв'язків [139].

Суттєве зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах препарату колагену після полімерної обробки при частотах 2853, 1441, 1307, 992, 875 см^{-1} є проявом валентних та деформаційних коливань алканів, ненасичених зв'язків транс- і цис-алкенів у структурі полімерів, коливань зв'язків CH_2 -груп колагену, а при частотах 418, 422, 452, 519 см^{-1} вказує на наявність титанполімерних комплексів.

Одержані дані корелюють з результатами дослідження процесів дифузії та взаємодії дубильних сполук титану в драглях желатину (підрозділ 3.1), згідно з якими застосування полімерів – похідних малеїнової та акрилової кислот – позитивно впливає на швидкість проникнення та фіксацію сульфатотитанілату амонію в драглі желатину, що виявляється у підвищенні коефіцієнту дифузії на 9-38 %, а температури плавлення на 4-6 °С.

3.3 Вплив полімерної обробки на властивості шкіряного напівфабрикату

Для наближення умов експерименту до реальних умов виробництва досліджували вплив полімерів на формування структури та властивостей шкіряного напівфабрикату овчини.

З метою виключення процесу пікелювання визначали вплив полімерів – похідних ненасичених карбонових кислот на властивості м'якшеної голини, одержаної з овчини за типовою методикою. Параметри обробки: витрата полімерів (продукти Кро, ТР та СР) – 2,0 %, температура 36-38 °С, тривалість 1,5 год. Зразки контрольної групи перед дубленням пікелювали. Вплив умов обробки на відстань між структурними елементами дерми визначали експериментально-розрахунковим методом [140].

Таким чином було встановлено збільшення цього показника після полімерної обробки на 20,9-29,8 % порівняно з пікелюванням, особливо у разі застосування продуктів СР та Кго (рис. 3.6). При цьому після полімерної обробки гідротермічна стійкість напівфабрикату знезоленої м'якшеної голини зростає на 2-5 °С, як і у випадку температури плавлення желатину.

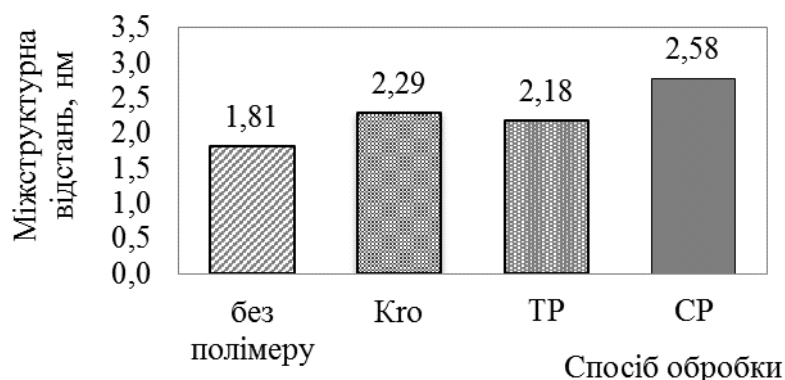


Рис. 3.6. Вплив способу обробки на відстань між структурними елементами голини

Таблиця 3.6

Вплив полімерної обробки на міжструктурну відстань та гідротермічну стійкість хромованого напівфабрикату

Показник	Без ПМ	Полімерна обробка		
		Кго	ТР	СР
Міжструктурна відстань, нм	1,81	2,29	2,18	2,58
T _{зв} хромованого напівфабрикату, °С	98,5	108,5	104,0	112,0

Примітка: витрата полімерів - 2,0 %, хромового дубителя - 1,6 % (у перерахунку на оксид хрому)

Одержані результати можна пояснити впливом умов обробки, характером відкладання застосованих реагентів в структурі колагену та ступенем його структурування. Збільшення відстаней між структурними елементами дерми обумовлює більшу доступність активних центрів колагену для дубителя і в результаті призводить до збільшення

температури зварювання напівфабрикату після дублення сполуками хрому (табл. 3.6).

Таким чином, результати модельних досліджень з використанням низки незалежних методів (спектроскопічного, фізіометричного) підтверджують вплив застосованих у роботі полімерних сполук на взаємодію у системі «колаген-полімер-дубитель».

3.3.1 Дослідження закономірностей безпикельного мінерального дублення в присутності полімерних матеріалів

У подальших дослідженнях для визначення впливу полімерної обробки на процес хромового дублення, формування структури та властивостей дерми

змінювали вид та послідовність введення реагентів (табл. 3.7):

- *спосіб 1* (дослідні групи 1-3): знезолену м'якшену голину витримували у полімерному розчині протягом 1 год при періодичному перемішуванні при температурі 36-38 °С, потім обробляли дубильними сполуками хрому. Витрата полімеру становила 2,0 %, хромового дубителя – 1,6 % від маси зразків (у перерахунку на сухий залишок полімеру та оксид хрому відповідно), рідинний коефіцієнт 1,0. Основність дубильних сполук у всіх випадках підвищували додаванням розчину карбонату натрію після профарбування зрізу напівфабрикату дубильними сполуками хрому. Закінчення процесу дублення фіксували пробою на КИП;

- *спосіб 2* (дослідні групи 4-6): виконували аналогічно *способу 1*, але з додаванням хлориду натрію для попередження кислотної бубняви.

Зразки контрольної *групи 7* обробляли за відомим хромпикельним способом дублення [109]. При цьому визначали тривалість процесу дублення, температуру зварювання, товщину та об'ємний вихід напівфабрикату, вміст у ньому оксиду хрому.

Вплив умов обробки на властивості напівфабрикату Wet-blue

Група	Вид ПМ	Послідовність введення реагентів	$T_{зв},$ °C	Тривалість дублення	Вихід по товщині, %	Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	$Y_{заг},$ г
1	Kro	1. ПМ 2. ХД	106,0	7,0	70,5	158,0	0,057
2	TP		102,0	7,5	64,7	136,8	0,068
3	CP		109,0	6,0	74,3	157,5	0,038
4	Kro	1. ПМ 2. NaCl 3. ХД	110,0	6,5	77,1	165,4	0,044
5	TP		105,0	8,0	66,7	133,7	0,074
6	CP		115,0	5,0	79,8	170,4	0,033
7к	-	ХД	100,0	10,0	64,1	116,8	0,079

З табл. 3.7 видно, що завдяки своїй хімічній природі та фізико-хімічним властивостям полімерні матеріали здатні впливати на процес дублення, формування структури і показники напівфабрикату Wet-blue. При достатньо сформованій структурі найбільша термостійкість колагену досягається під час застосування перед хромовим дубленням продуктів Kro та CP, найбільше скорочення процесу дублення – при обробці продуктом CP з попередньою обробкою хлоридом натрію. Оптимальне (тобто найменше) значення показника узагальненої цільової функції встановлено у дослідній групі 6 (продукт CP, одержаний на основі акрилової кислоти; $Y_{заг},$ г = 0,033), що передбачає обробку хлоридом натрію перед хромовим дубленням.

Отримані дані свідчать про доцільність проведення полімерної обробки перед хромовим дубленням замість пікелювання.

Для визначення впливу полімерів на перебіг процесу дублення сполуками титану (СТА), формування структури та властивостей дерми змінювали вид та послідовність введення реагентів (табл. 3.8) [141]:

- *спосіб 1* (дослідні групи 1-3): знезолену м'якшену голину витримували у полімерному розчині протягом 1 год при періодичному перемішуванні при температурі 36-38 °С, потім обробляли дубильними сполуками титану. Витрата полімеру становила 2,0 %, титанового дубителя – 4,0 % від маси зразків (у перерахунку на сухий залишок полімеру та оксид титану відповідно), рідинний коефіцієнт 1,0.

Основність дубильних сполук у всіх випадках підвищували додаванням розчину карбонату натрію після профарбування зрізу напівфабрикату дубильними сполуками (контролювали по жовтому забарвленню зрізу перексидом водню). Закінчення процесу дублення фіксували по досягненні стабільного показника температури зварювання;

- *спосіб 2* (дослідні групи 4-6): виконували аналогічно *способу 1*, але зі зливом відпрацьованого полімерного розчину та з додаванням хлориду натрію для попередження кислотної бубняви.

Зразки контрольної групи 7 дубили сполуками титану після процесу пікелювання, який передбачає використання хлориду натрію (для попередження бубняви і зневоднювання) та сірчаної кислоти (для надання дермі кислотності й часткового розпушення структури).

Зразки контрольної групи 8 дубили сполуками титану з підготовкою солюванням (сульфат амонію). Під час обробки дослідних груп ускладнень не виявлено, а зразки напівфабрикату Wet-white вигідно відрізнялись від контрольних не лише наповненістю та м'якістю, а й більш чистою, шовковистою лицьовою поверхнею.

З даних табл. 3.9-3.10 видно вплив умов обробки на перебіг технологічних процесів та властивості напівфабрикату. Так, виявлено скорочення тривалості титанполімерного дублення на 1-2 год при достатньо сформованій структурі дерми порівняно з традиційними умовами обробки (показник об'ємного виходу). Кращі показники термостійкості (температура зварювання, кількість термостійких зв'язків) та наповнення (вихід по товщині) дерми досягаються у разі застосування

полімерів Кго, СР і проведення процесу титанового дублення у новому розчині (тобто зі зливом відпрацьованого полімерного розчину).

Таблиця 3.8

Умови обробки напівфабрикату та рН розчинів

П.ч.	Послідовність введення реагентів	Вид ПМ	Значення рН розчину			
			полімерна обробка		дублення	
			початок	кінець	початок	кінець
1	1. Полімерні сполуки 2. Дубитель СТА	Кго	5,8	5,6	1,5	3,8
2		ТР	5,8	5,6	1,7	3,6
3		СР	5,7	5,9	1,8	3,8
4	1. Полімерні сполуки 2. Злив розчину 3. Дубитель СТА	Кго	5,8	5,7	1,5	3,5
5		ТР	5,7	5,8	1,7	3,5
6		СР	5,8	5,9	1,6	4,0
7к	1. NaCl, H ₂ SO ₄ 2. Дубитель СТА	–	–	–	1,2	3,5
8к	1. (NH ₄) ₂ SO ₄ 2. Дубитель СТА	–	–	–	1,2	3,7

Найбільш раціональний варіант обробки в межах проведеного експерименту обрали на підставі узагальненої багатокритеріальної цільової функції (табл. 3.10).

Для більшості дослідних груп величина цього показника менше контрольного ($Y_{заг}$, $r = 0,018-0,023$), що свідчить про доцільність полімерної обробки голини перед титановим дубленням. Оптимальне (тобто найменше) значення цього показника встановлено у дослідній групі 4 (продукт Кго, одержаний на основі малеїнової кислоти; $Y_{заг}$, $r = 0,005$).

Таблиця 3.9

Динаміка зміни температури зварювання напівфабрикату Wet-white

Група	Температура зварювання, °С						
	полімерна обробка		дублення				
	початок	кінець	1,0 год	2,0 год	3,0 год	4,0 год	6,0 год
1	54,0	57,0	73,0	75,0	84,0	84,5	84,5
2	54,0	55,0	66,0	70,0	76,0	76,0	76,0
3	54,0	56,0	63,0	66,0	65,5	66,0	65,0
4	54,0	58,0	76,0	78,0	88,0	90,5	90,0
5	54,0	54,0	64,0	73,0	78,0	78,0	78,0
6	54,0	56,0	63,0	70,0	71,0	73,0	73,5
7к*	–	–	70,0	73,0	75,5	77,0	78,0
8к*	–	–	72,0	74,0	75,5	78,0	80,0

* температура зварювання після пікелювання та солювання 40 °С

Таблиця 3.10

Вплив умов обробки на властивості напівфабрикату Wet-white

Група	Тривалість дублення, год		Т _{зв} , °С	К-ть термост. зв'язків у 10 ⁵ г білка, моль	Вихід по товщині, %	Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	Y _{заг} , г
	профарбування	загальна					
1	1,0	7,0	84,5	11,5	89,1	120,2	0,014
2	1,5	7,5	65,0	6,1	78,3	106,5	0,025
3	1,5	7,5	76,0	0,5	86,7	102,4	0,031
4	1,0	7,0	90,5	16,1	91,7	149,8	0,005
5	1,5	7,5	73,5	12,2	84,5	124,1	0,016
6	2,0	8,0	78,0	6,1	80,7	116,5	0,024
7к	2,5	9,0	78,0	7,1	87,5	118,8	0,018
8к	2,0	9,0	80,0	12,0	93,5	125,8	0,023

3.3.2 Дослідження впливу мінералполімерного дублення на мікроструктуру дерми

Для визначення впливу полімерної обробки на формування структури та рівномірність розподілу дубителя в дермі напівфабрикату Wet-blue і Wet-white у роботі застосували два незалежні методи: скануючу електронну мікроскопію та електронно-зондовий мікроаналіз (WDS-аналіз). При дослідженні використали зразки напівфабрикату, одержані в результаті попередніх експериментів (підрозділ 3.3.1). При цьому у якості дослідних зразків обрано зразки напівфабрикату хромполімерного дублення з використанням продукту CP і титанполімерного дублення з використанням продукту Kro, які порівнювали зі зразками напівфабрикату хром- і титанпikельного дублення.

Про вплив способу хромового дублення на морфологічні зміни структури колагену вказують мікрофотографії поперечних зрізів напівфабрикату Wet-blue (рис. 3.7-3.9).

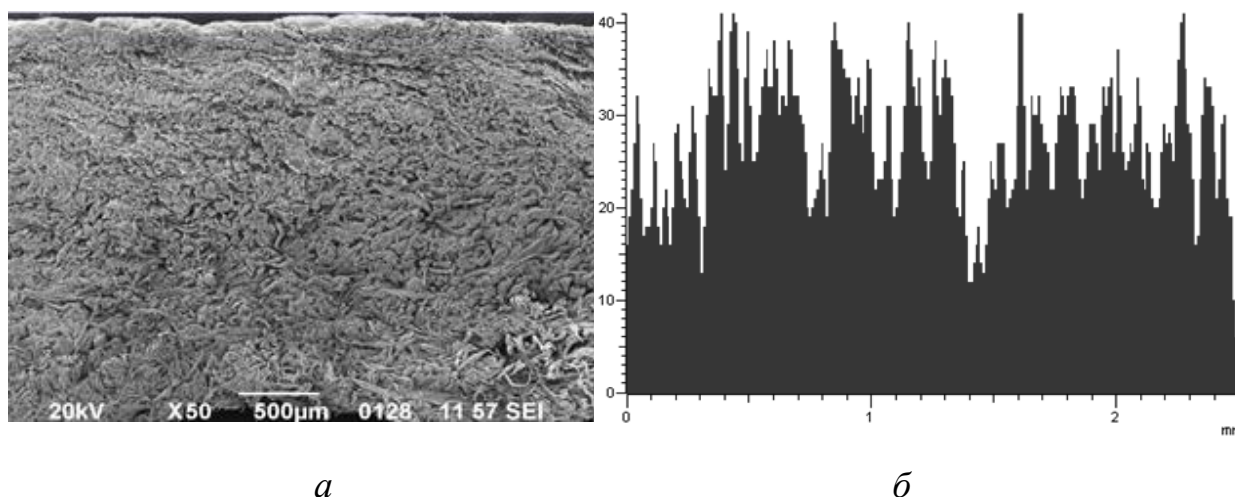


Рис. 3.7. Мікрофотографія (а) та WDS-аналіз (б) поперечного зрізу напівфабрикату хромпikельного дублення

На поперечному зрізі напівфабрикату хромпikельного дублення характер переплетення колагенових пучків прослідковується слабо,

характер розташування порождин по площі зрізу неоднорідний, з суттєвим збільшенням їх кількості у напрямку лицьової поверхні (рис 3.7 а). В результаті електронно-зондового аналізу встановлено, що хромовий дубитель розподіляється у дермі нерівномірно, особливо у її середніх шарах (рис 3.7 б).

При подальшому, більш докладному аналізі мікрофотографій зрізів напівфабрикату хромпikельного дублення (збільшення $\times 200$ та $\times 2000$) виявлено нерівномірне розділення пучків волокон колагену, що свідчить про нерівномірну дифузію та фіксацію хромового дубителя в дермі (рис. 3.8).

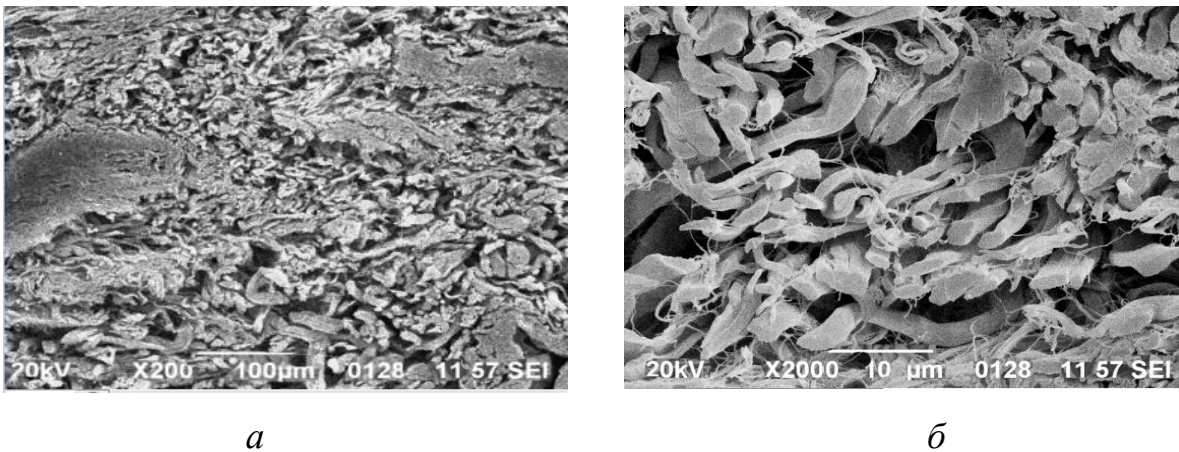


Рис. 3.8. Мікрофотографії поперечного зрізу напівфабрикату хромпikельного дублення при $\times 200$ (*a*) та $\times 2000$ (*б*)

Під час вивчення мікрофотографії поперечного зрізу напівфабрикату хромполімерного дублення виявлено такі особливості як збільшення щільності (компактності) структури у напрямку сосочкового шару, що вказує на більшу кількість дубильних сполук хрому в дермі при використанні полімерних матеріалів (рис. 3.9 а). В результаті електронно-зондового аналізу встановлено більш рівномірний розподіл сполук хрому в дермі (рис. 3.9 б).

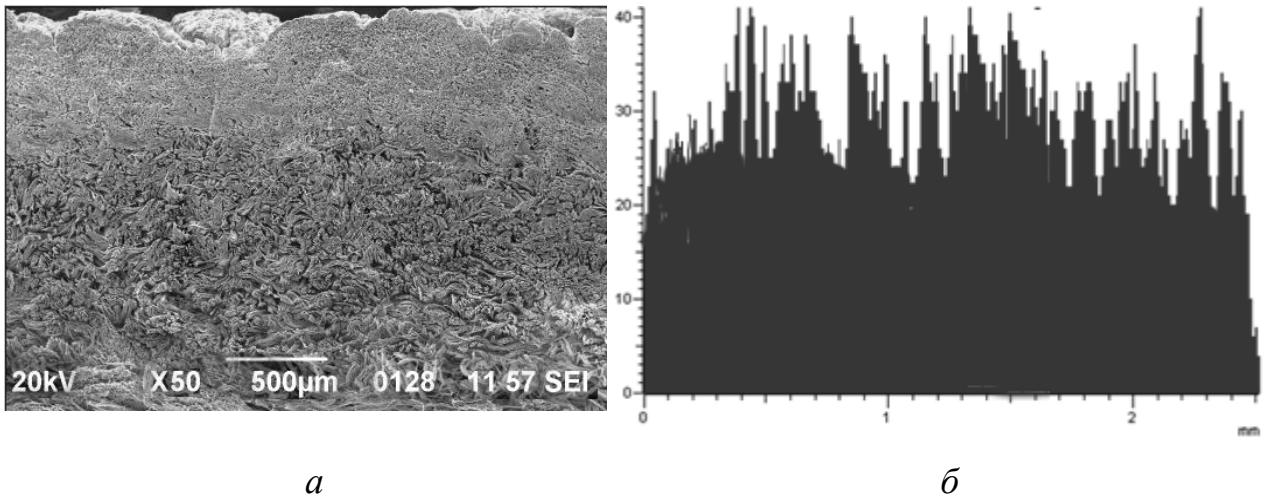


Рис. 3.9. Мікрофотографія (а) та WDS-аналіз (б) поперечного зрізу напівфабрикату хромополімерного дублення

При аналізі мікрофотографій зрізу напівфабрикату хромополімерного дублення виявлено більш рівномірне розділення пучків волокон колагену та більш чітку рівномірність розташування міжпучкових відстаней у дермі (рис. 3.10).

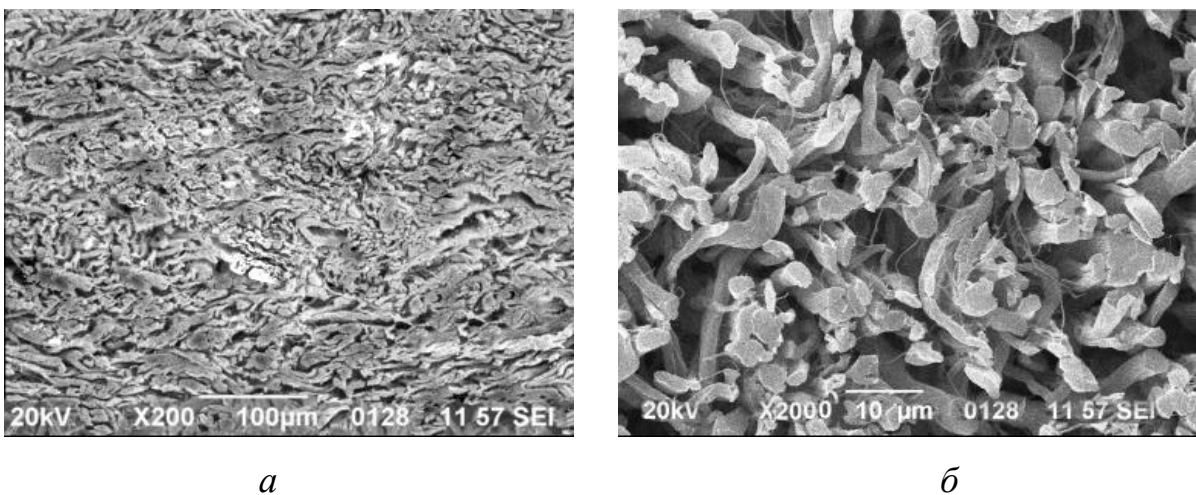


Рис. 3.10. Мікрофотографії поперечного зрізу напівфабрикату хромополімерного дублення при x200 (а) та x2000 (б)

Результати електронно-зондового аналізу корелюють з результатами хімічного аналізу, в ході виконання якого встановлено, що коефіцієнт

рівномірності розподілу (K_p) хромового дубителя у дермі хромполімерного дублення в 1,33 рази більший, ніж у дермі хромпikельного (табл. 3.11).

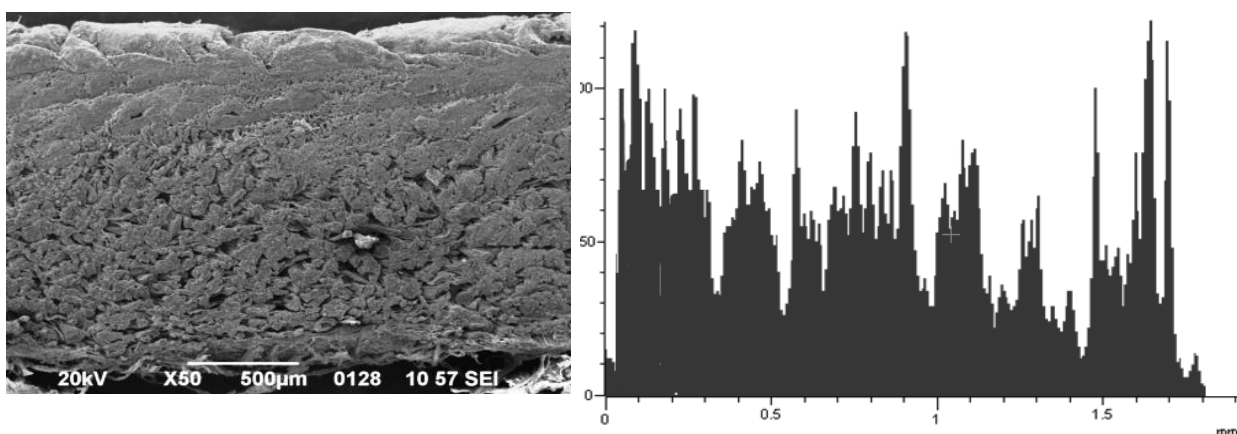
Таблиця 3.11

Вплив способу обробки на розподіл дубильних сполук хрому в дермі

Спосіб обробки	Мас. ч. Cr_2O_3 в дермі, %			K_p
	лицьовий шар	середній шар	бахтарм'яний шар	
Хромполімерний	5,5	5,1	6,8	0,85
Хромпikельний	3,2	2,6	4,8	0,65

Про вплив способу титанового дублення на морфологічні зміни структури колагену [142] вказують мікрофотографії поперечних зрізів напівфабрикату Wet-white, представлені на рис. 3.11-3.14.

Як видно з рис. 3.11, на поперечному зрізі напівфабрикату титанпikельного дублення характер переплетення колагенових пучків волокон прослідковується слабо, характер розташування пустот по площі зрізу неоднорідний, з суттєвим збільшенням щільності у напрямку лицьової поверхні. Через недостатнє розпушення структури титановий дубитель розподіляється в дермі нерівномірно.



a

б

Рис. 3.11. Мікрофотографія (а) та WDS-аналіз (б) зрізу напівфабрикату титанпikельного дублення при x50

При аналізі мікрофотографій (рис. 3.12) зрізу напівфабрикату титанпikельного дублення виявлені нерівномірний та слабкий поділ пучків волокон колагену та їх горизонтальна орієнтація, а також характерне відкладання сполук титану на волокнах дерми, що цілком притаманне цьому способу дублення.

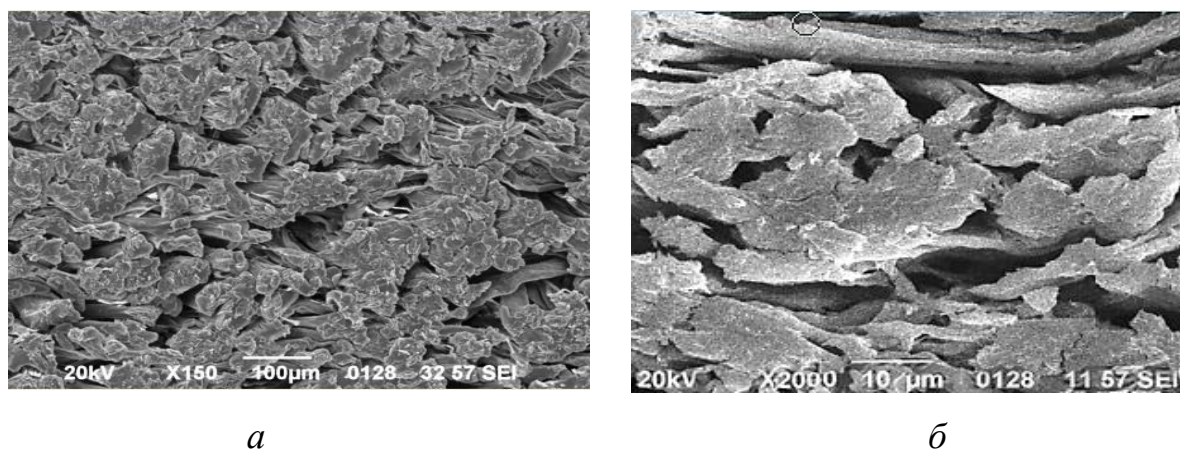


Рис. 3.12. Мікрофотографії поперечного зрізу напівфабрикату титанпikельного дублення при $\times 150$ (а) та $\times 2000$ (б)

На мікрофотографії (рис. 3.13) поперечного зрізу напівфабрикату титанполімерного дублення виявлено такі особливості як більш характерне переплетення волокон, рівномірна щільність структури по всій площі зрізу, збільшення відстані як між окремими волокнами, так і між їх пучками.

При аналізі мікрофотографій (рис. 3.14) зрізу напівфабрикату титанполімерного дублення виявлено більше розділення пучків та окремих волокон колагену та більш рівномірне розташування міжпучкових відстаней у дермі.

Як і для напівфабрикату Wet-blue, результати електронно-зондового аналізу (табл. 3.12) корелюють з результатами хімічного аналізу, за якими коефіцієнт рівномірності розподілу дубильних сполук титану в дермі титанполімерного дублення в 1,31 рази більший, ніж в дермі титанпikельного дублення.

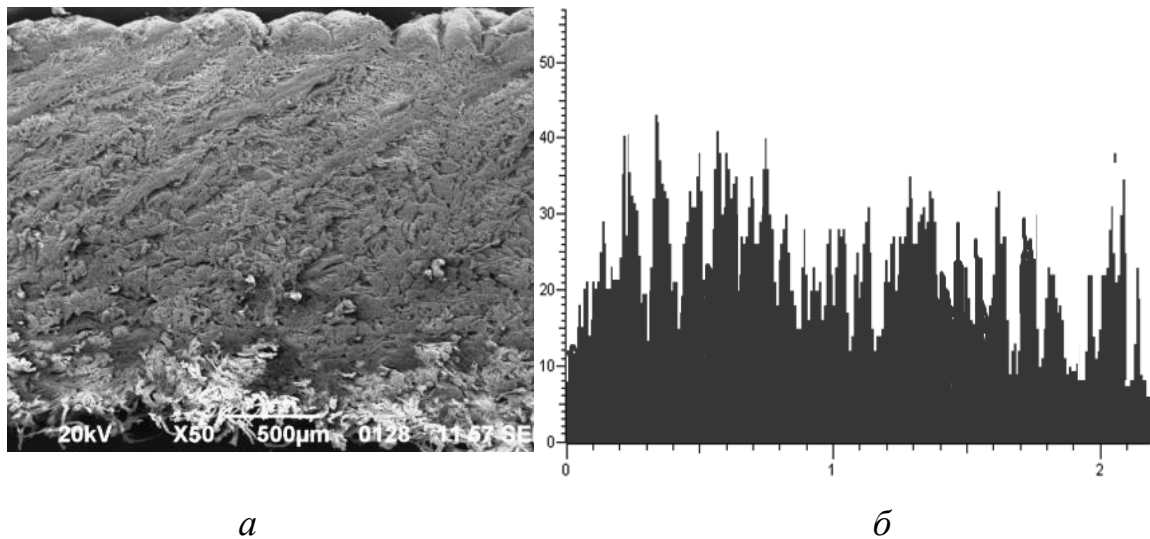


Рис. 3.13. Мікрофотографія (а) та WDS-аналіз (б) зрізу напівфабрикату титанполімерного дублення при х50

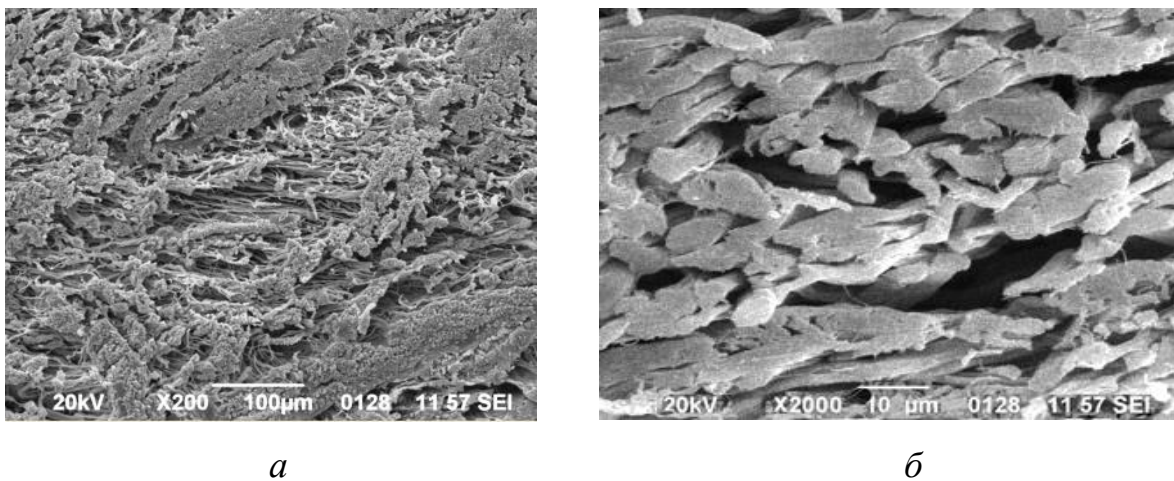


Рис. 3.14. Мікрофотографії поперечного зрізу напівфабрикату титанполімерного дублення при х200 (а) та х2000 (б)

Таким чином, результати мікроскопічних досліджень мікроструктури дерми напівфабрикату мінералполімерного дублення підтверджують раніше встановлені закономірності, що відбуваються у системі «колаген-полімер-дубитель» при мінералполімерному дубленні: сумісне використання полімерів і сполук хрому або титану покращує дифузію та рівномірність розподілу мінеральних дубителів в дермі, що, безумовно, впливає на формування структури та властивості шкіряного напівфабрикату і готової шкіри.

Таблиця 3.12

Вплив способу обробки на розподіл дубильних сполук титану в дермі

Спосіб обробки	Мас. ч. TiO_2 в дермі, %			K_p
	лицьовий шар	середній шар	бахтарм'яний шар	
Титанполімерний	11,5	9,4	10,8	0,92
Титанпikельний	13,2	7,6	11,8	0,70

3.3.3 Влив титанполімерного дублення на властивості шкіряного напівфабрикату Краст

Оскільки в результаті попередніх досліджень встановили скорочення тривалості процесу титанполімерного дублення при досить високих показниках гідротермічної стійкості та формування структури напівфабрикату наступну серію експериментів присвятили визначенню впливу титанполімерного дублення на властивості готової шкіри.

У роботі використали м'якшену голину, отриману за технологією виробництва одягових шкір хромпikельного дублення. Зразки дослідних груп обробляли шляхом заміни пикелювання на полімерну обробку. Для визначення ролі полімерних матеріалів у формуванні структури та властивостей дерми варіювали спосіб обробки, змінюючи вид та кількість введеного полімеру (табл. 3.13).

Таблиця 3.13

Умови полімерної обробки

Параметри	Група						
	1	2	3	4	5	6	7к
Вид полімеру	Kpo	Kpo	TP	TP	CP	CP	–
Витрата полімеру, %	1,0	2,0	1,0	2,0	1,0	2,0	–

Полімерну обробку виконували протягом 60 хв, після чого у дослідних *групах 1-6* відпрацьований розчин зливали, а процес дублення виконували у новому розчині з попередньою обробкою голини хлоридом натрію у кількості 5,0 % протягом 15 хв для запобігання кислотної бубняви. Зразки контрольної *групи 7к* також дубили сполуками титану, але з використанням традиційного пікелювання. Процес дублення у всіх групах проводили сульфатотитанілатом амонію при його витраті 4,0 % (у перерахунку на TiO_2). Закінчення процесу дублення у всіх випадках визначали по досягненню постійного значення температури зварювання. Всі подальші процеси та операції проводили за відомою технологією [67].

Слід зазначити, що у дослідних групах як видублений напівфабрикат, так і готова шкіра мали приємний гриф, гарну наповненість, чисту, шовковисту лицьову поверхню. Про позитивний вплив титанполімерного дублення на властивості готової шкіри до покриття свідчать також показники її фізико-механічних випробувань та хімічного аналізу (табл. 3.14). Так, наприклад, поліпшуються такі важливі показники шкіри як міцність в цілому та міцність її лицьового шару – на 17,1-51,4 і 47,8-65,5 % відповідно (при досягненні у більшості випадків більш високих пружно-пластичних властивостей); вихід по товщині – на 12,2-23,1 %; вихід по площі (крім *груп 3 і 4*) – на 1,6-4,6 %; об'ємний вихід – на 0,6-21,3 %; а в *групах 1, 2, 5* і температури зварювання – на 4-10 °С. Крім того, при застосуванні продуктів Кго і СР поліпшуються розкрійні властивості шкіри, на що вказує підвищення коефіцієнта рівномірності розподілу у різних напрямках шкіри показника границі міцності під час розтріскування σ_p і виходу по площі. Деяке зниження вмісту речовин, що екстрагуються органічними розчинниками, у дослідних зразках, обумовлене, ймовірно, взаємодією жирувальних та полімерних матеріалів і на якість шкіри істотно не впливає.

Показники напівфабрикату титанполімерного дублення

Показник	Група						
	1	2	3	4	5	6	7к
Масова частка (на абс. суху речовину), %:							
- оксид титану	6,2	5,3	5,0	4,2	5,6	5,1	4,9
- речовини, що екстраг. органіч. розчинниками	9,9	10,0	9,0	10,5	9,5	9,3	10,6
Границя міцності під час розтріскування σ_p , 10 МПа	1,48	1,21	1,05	1,79	1,52	1,56	0,87
Розтріскування лицьової поверхні σ_l , 10 МПа	1,48	1,19	0,52	1,05	1,51	0,98	0,51
$\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_l$, 10 МПа	0,00	0,02	0,53	0,74	0,01	0,58	0,36
Відносне подовження l_{10} при 10 МПа, %	35,0	33,5	27,0	34,0	37,0	28,0	30,0
Вихід по товщині, %	110,2	114,0	121,4	130,0	101,0	114,0	100,0
Вихід по площі, %	91,0	89,0	78,1	77,5	91,7	88,5	87,5
Коефіцієнт рівномір. σ_p	0,99	0,95	0,72	0,76	0,87	0,81	0,81
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	151,5	139,5	134,9	119,5	134,1	120,0	119,2
Температура зварювання, °С	90,0	90,5	78,0	76,0	84,0	79,0	80,0

За сукупністю отриманих даних найкращі показники виявлені у разі застосування 1,0-2,0 % продукту Кго (групи 1, 2) та 1,0 % продукту СР (група 5) для підготовки голини до дублення сульфатотитанілатом амонію. З урахуванням викладеного, а також інтенсифікації та екологізації технологічного процесу (тривалість обробки скорочується в 1,5-1,7 рази, дубильні розчини відпрацьовуються практично до чистої води, виключається застосування сполук хрому) можна зробити висновок про перспективність титанполімерного дублення при виробництві одягової шкіри з овечої сировини.

Висновки до розділу 3

Встановлено ті зміни, що відбуваються у системі «колаген-хімічні матеріали» при використанні полімерних матеріалів, дубильних сполук хрому і титану. На підставі модельних досліджень з використанням традиційних та сучасних методів аналізу (реологічного, фізіометричного, ІЧ-спектроскопічного) встановлено закономірності впливу полімерних матеріалів на швидкість проникнення та фіксацію дубильних сполук порівняно з традиційними способами обробки, що виявляються:

- у підвищенні коефіцієнту дифузії дубителя на 10-24 %, коефіцієнту його зв'язування на 5,6-8,9 %, температури плавлення желатину на 7-11 °С у разі застосування хромового дубителя;

- у підвищенні коефіцієнту дифузії дубителя на 9-38 %, коефіцієнту його зв'язування на 3,2-7,4 %, температури плавлення на 4-10 °С при застосуванні сульфатотитанілату амонію;

- у зміні інтенсивності смуг поглинання на ІЧ-спектрограмах колагену, обробленого полімерними матеріалами і дубильними сполуками титану, в області частот, які відповідають коливанню азотовмісних та гідроксильних груп білка.

В результаті заміни традиційного пікелювання голини, як шкіряного напівфабрикату, на обробку полімерними матеріалами встановлено такі закономірності процесу мінерального дублення:

- скорочення тривалості процесу хромового дублення в 1,2-2,0 рази, збільшення температури зварювання напівфабрикату на 3-15 °С;

- скорочення тривалості процесу титанового дублення в 1,5-1,7 рази, збільшення температури зварювання напівфабрикату на 4-10 °С.

Методом скануючої мікроскопії встановлено вплив умов дублення на мікроструктуру дерми напівфабрикату Wet-blue і Wet-white, характер розподілу в ній дубильних сполук, що виявляється:

- у більш рівномірному розподілі дубителя у структурі дерми, збільшенні щільності структури у напрямку лицьової поверхні у разі хромполімерного дублення з використанням продукту СР;

- у більш рівномірному розподілі дубителя у структурі дерми, вирівнюванні щільності всієї структури, збільшенні відстані як між первинними та вторинними волокнами у разі титанполімерного дублення з використанням продукту Кро.

На підставі результатів хімічного аналізу та механічних випробувань напівфабрикату Краст титанполімерного дублення встановлено:

- збільшення міцності в цілому та міцності лицьового шару – на 17,1-51,4 і 47,8-65,5 % відповідно, об'ємного виходу – на 0,6-21,3 %.

Таким чином, результати експериментальних досліджень системи «колаген-полімер-дубитель» свідчать про можливість та доцільність безпикельного мінерального дублення сполуками хрому і титану в присутності полімерів – похідних ненасичених карбонових кислот.

РОЗДІЛ 4

РОЗРОБКА РЕСУРСОЩАДНИХ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ОДЯГОВИХ ШКІР З ОВЕЧОЇ СИРОВИНИ

4.1 Оптимізація процесів мінералполімерного дублення

Необхідність більш раціонального використання матеріальних ресурсів, а також екологізації шкіряного виробництва висувають досить жорсткі вимоги до способів проведення технологічних процесів та застосовуваних хімічних матеріалів. Відповідно до процесу дублення це стосується, насамперед, скорочення тривалості обробки, обмеженого використання або навіть повного виключення з технологічного циклу дубильних сполук хрому. Останнє пояснюється неповним відпрацювання дубильних розчинів, великою кількістю утворюваних хромвмісних відходів, проблемами їх очищення та утилізації, а також скороченням світового запасу хрому [13, 27].

Однією з альтернатив хромового дублення є дублення сполуками титану, яке уможливорює одержання шкір з експлуатаційними властивостями, близькими до властивостей хромових шкір, і стійких до дії зовнішніх чинників протягом тривалого часу [13, 45]. Однак, основними недоліками шкір титанового дублення є жорсткість та недостатня міцність лицьового шару через нерівномірний розподіл дубителя в дермі, що значно знижує експлуатаційні властивості шкіряних виробів. Відомі способи удосконалення титанового дублення, які ґрунтуються на застосуванні сполук титану у поєднанні з іншими дубителями синтетичного, органічного та мінерального походження, дещо покращують формування структури та міцність шкіри, але не усувають зниження окремих, не менш важливих органолептичних, гігієнічних та пружно-пластичних властивостей шкіри. У зв'язку з цим актуальним залишаються розробка та впровадження хромощадних та безхромових способів дублення шкір шляхом обґрунтованого використання

дубильних сполук у поєднанні із сучасними, нетоксичними хімічними матеріалами, здатними забезпечити дифузію, рівномірний розподіл та максимальну фіксацію дубителя в дермі.

Наведені у розділі 3 результати досліджень системи «колаген-полімер-дубитель» підтвердили реальну можливість проведення процесів безпикельного хромового і титанового дублення в присутності полімерних матеріалів – похідних ненасичених карбонових кислот, що виявилось у скороченні тривалості обробки при достатньо високих показниках гідротермічної стійкості та формування об'єму, поліпшенні органолептичної оцінки шкіряного напівфабрикату Wet-blue та Wet-white. Виходячи з цього, подальші дослідження були спрямовані на виявлення раціональних технологічних параметрів мінералполімерного дублення з метою формування споживчих властивостей шкір сучасного асортименту при зниженні екологічного навантаження на навколишнє середовище.

4.1.1 Визначення оптимальних параметрів хромполімерного дублення

Пошукові дослідження виявили, що найбільш позитивний вплив на перебіг процесу безпикельного хромового дублення здійснює полімерна обробка продуктом СР (табл. 3.7) [143-144]. Тому наступна серія досліджень полягала у визначенні оптимальних умов процесу хромполімерного дублення, який передбачає заміну пікелювання на обробку полімерним матеріалом – похідною акрилової кислоти з метою інтенсифікації процесу, кращого вибирання сполук хрому з розчину при більш раціональному використанні реагентів [145].

Скомплектовані за методом асиметричної бахроми групи зразків голини обробляли по м'якшення включно за типовою методикою виробництва одягової шкіри з овчини. Обробку продуктом СР проводили безпосередньо перед дубленням у новому розчині з поступовим підвищенням

температури до 36-38 °С. Витрата полімеру становила 1,0-3,0 %, тривалість обробки – 1,0-1,5 год, рідинний коефіцієнт 1,0. Далі для запобігання кислотної бубняви у відпрацьований розчин дозували хлорид натрію при витраті 5,0 % і продовжували обробку протягом ще 15 хв. Хромовий дубитель (ХД) основністю 38 % дозували у сольовий розчин при витраті 1,2-1,6 % (в перерахунку на оксид хрому) і температурі 36-38 °С. Для порівняння дублення контрольної групи 14к проводили одразу після пікелювання при температурі 20 °С. У всіх випадках через 1,0 год від початку дублення при повному профарбуванні зрізу напівфабрикату сполуками хрому додавали розведений у воді (1 : 20) гідрокарбонат натрію у кількості 0,3 %. Витрату матеріалів визначали від маси зразків, а закінчення процесу дублення – за позитивною пробою на КИП. Ніяких ускладнень під час обробки дослідних груп не спостерігалось; після дублення зразки напівфабрикату Wet-blue мали чисту, шовковисту лицьову поверхню та приємний гриф, були наповненими та м'якими.

Таблиця 4.1

Рівні та інтервали варіювання факторів

Найменування фактору	Витрата, %		Тривалість, год
	СР	ХД	
Кодоване позначення	X_1	X_2	X_3
Нижній рівень $x_{i\ min}$	1,0	1,2	1,0
Верхній рівень $x_{i\ max}$	3,0	1,6	2,0
Нульовий рівень x_{i0}	2,0	1,4	1,5
Інтервал варіювання Δx_i	1,0	0,2	0,5

Для визначення оптимальних параметрів процесу безпикельного хромполімерного дублення з усіх існуючих методів планування експерименту обрали поширений на практиці симетричний некомпозиційний квазі-Д-оптимальний план Песочинського, який дозволяє отримати об'єктивну у статистичному плані модель при незначній

кількості дослідів, при варіюванні факторів на трьох рівнях [129-131]. За найбільш важливі фактори впливу обрали: x_1 – витрата полімерного матеріалу СР, %; x_2 – витрата хромового дубителя (ХД), %; x_3 – тривалість полімерної обробки, год, а також їх рівні та інтервали варіювання (табл. 4.1). За вихідні змінні (функції відгуку) обрали показники шкіряного напівфабрикату, які найбільшою мірою характеризують ефективність процесу дублення: об’ємний вихід (VR), температуру зварювання ($T_{зв}$) та масову частку оксиду хрому у напівфабрикаті (ОХ). Матриця планування експерименту наведена у табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Матриця планування процесу хромполімерного дублення

Група	Значення факторів у кодovаних одиницях			Функції відгуку		
				VR, см ³ /100 г білка	$T_{зв}$, °C	ОХ, %
	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	0	+	+	238,9	111,0	6,6
2	0	-	+	207,2	106,5	6,5
3	0	+	-	257,9	113,0	7,4
4	0	-	-	233,7	107,0	6,4
5	+	0	+	258,6	108,5	5,2
6	-	0	+	278,5	111,0	5,1
7	+	0	-	239,2	111,0	6,4
8	-	0	-	236,6	106,5	5,1
9	+	+	0	255,8	110,5	7,3
10	-	+	0	244,0	111,0	6,3
11	+	-	0	229,0	106,0	6,7
12	-	-	0	248,2	113,5	6,4
13	0	0	0	225,0	108,5	6,2

В результаті обробки експериментальних даних (Додаток А) одержали адекватні математичні моделі у вигляді рівнянь регресії (4.1-4.2), які описують залежності найбільш вагомих показників напівфабрикату від витрати зазначених матеріалів і тривалості полімерної обробки.

Об'ємний вихід:

$$\hat{Y}_1 = 225 + 9,81x_2 + 7,75 x_1x_2 + 19,02x_1^2 + 9,2x_3^2 \quad (4.1)$$

Температура зварювання:

$$\hat{Y}_2 = 108,5 - 0,75x_1 + 1,56x_2 + 1,75x_1x_2 - 1,75x_1x_3 + 0,81x_1^2 + 0,94x_2^2 \quad (4.2)$$

Масова частка оксиду хрому:

$$\hat{Y}_3 = 6,22 + 0,35x_1 + 0,19x_2 - 0,23x_3 + 0,17x_1x_2 - 0,29x_1x_3 - 0,24 x_2x_3 - 0,41x_1^2 + 0,85x_2^2 - 0,36x_3^2 \quad (4.3)$$

З одержаних рівнянь випливає, що з усіх факторів індивідуального впливу найбільш вагомим для показників об'ємного виходу і температури зварювання є витрата хрому, з підвищенням якої ці показники зростають. Витрата полімеру впливає на показник вмісту сполук хрому і температуру зварювання неоднозначно, а зменшення тривалості полімерної обробки сприяє збільшенню вмісту оксиду хрому. Впливовим фактором є також парна взаємодія досліджуваних чинників. Для всіх показників спостерігається тенденція зростання при більшій витраті полімеру та дубителя (x_1x_2). Значущість тривалості полімерної обробки виявляється у взаємодії з іншими факторами, при меншій витраті полімеру та тривалості обробки (x_1x_3) – для вмісту оксиду хрому і термостійкості, а при меншій витраті хрому і тривалості обробки (x_2x_3) – для вмісту оксиду хрому.

Для більш повної характеристики процесу дублення при виборі раціональних параметрів безпикельного хромполімерного дублення додатково проаналізували ще декілька показників: тривалість цього процесу, ступінь вибирання полімеру та дубителя з робочих розчинів,

кількість термостійких зв'язків, що утворюються у 10^5 г білка, а також вихід по товщині.

З даних, наведених у табл. 4.3, випливає, що порівняно з традиційним хромпикельним дубленням при температурі 18-20 °С проведення хромполімерного дублення при дещо підвищеній (36-38 °С) температурі сприяє покращенню всіх показників: так, тривалість дублення скорочується в 2,5-5,0 рази, вибирання сполук хрому з розчину підвищується на 13,5-34,6 %. Витрата полімерного матеріалу при більш тривалій (протягом 2 год) полімерній обробці не впливає на ступінь вибирання дубителя з розчину, що знаходиться на рівні 62,9-70,0 %.

Таблиця 4.3

Характеристика процесу хромполімерного дублення

Група	Витрата, %		Тривалість, год		Ступінь вибирання, %	
	СР	ХД	полімерна обробка	дублення	СР	ХД
1	2,0	1,6	2,0	3,0	88,6	65,0
2	2,0	1,2	2,0	3,0	88,7	70,0
3	2,0	1,6	1,0	4,0	77,9	70,0
4	2,0	1,2	1,0	4,0	78,5	66,6
5	3,0	1,4	2,0	3,0	68,0	62,9
6	1,0	1,4	2,0	3,0	89,1	64,3
7	3,0	1,4	1,0	4,0	66,0	78,6
8	1,0	1,4	1,0	4,0	78,0	88,6
9	3,0	1,6	1,5	3,0	65,0	70,0
10	1,0	1,6	1,5	2,0	89,5	71,9
11	3,0	1,2	1,5	4,0	66,6	79,2
12	1,0	1,2	1,5	4,0	90,0	79,2
13	2,0	1,4	1,5	4,0	77,8	77,1
14к	–	1,6	–	10,0	–	54,4

При меншій тривалості полімерної обробки (1 год) ступінь відпрацювання дубильного розчину підвищується на 3,7-18,6 %. Найкращий показник (88,6 %) отримано при застосуванні 1,0 % полімеру протягом 1 год. Незалежно від витрати сполук хрому, більш повне (на рівні 79,2-88,6 %) відпрацювання дубильного розчину досягається або при меншій витраті полімеру (1,0 %) і тривалості полімерної обробки (1,0-1,5 год), або при більш високій (3,0 %) витраті полімеру та менш тривалій (1,0 год) полімерній обробці. За інших умов проведення переддубильно-дубильних процесів цей показник погіршується на 11,5-25,7 %. Слід зазначити, що найбільший ступінь вибирання полімеру з розчину (89,5-90,0 %) досягається при меншій витраті реагенту (1,0 %) і тривалості обробки протягом 1,5 год. Полімерна обробка при 36-38 °С покращує всі показники: кількість міцних термостійких зв'язків, що утворюються у 10^5 г білка з моменту обробки сировини, підвищується в 1,1-1,6 рази, вихід по товщині та об'єму відповідно в 1,1-2,6 та 1,5-1,9 рази (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

**Вплив способу хромового дублення на показники шкіряного
напівфабрикату**

Група	Масова частка оксиду хрому, %	Зміна $T_{зв}, C^{\circ}$ *		Вихід по товщині, %**		К-ть термост. зв'язків у 10^5 г білка**	Об'ємний вихід, $cm^3/100$ г білка	$Y_{заг}, г$
		до	після	до	після			
		дублення		дублення				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	6,6	1,0	56,0	30,7	80,0	23,3	238,9	0,031
2	6,5	1,0	55,5	20,7	50,7	22,5	207,2	0,045
3	7,4	1,0	57,0	19,5	88,7	27,0	257,9	0,023
4	6,4	3,0	49,0	49,3	76,7	23,0	233,7	0,035
5	5,2	1,0	52,0	32,7	108,8	23,8	258,6	0,029
6	5,1	1,0	47,0	26,2	77,4	18,9	278,5	0,031
7	6,4	3,0	54,0	23,5	61,8	23,1	239,2	0,032
8	5,1	1,0	55,5	26,7	66,0	19,1	236,6	0,034
9	7,3	1,0	55,5	66,0	128,3	28,4	255,8	0,029
10	6,3	1,0	56,0	77,2	115,1	22,4	244,0	0,022

1	2	3	4	5	6	7	8	9
11	6,7	1,0	52,0	87,5	106,3	25,9	229,0	0,025
12	6,4	2,0	58,5	88,5	98,3	23,4	248,2	0,027
13	6,2	1,0	53,5	79,3	91,1	22,8	225,0	0,030
14к	3,1	–	48,5	30,7	48,5	17,5	137,0	0,060

* відносно м'якшеної голини (49 °С); ** відносно вихідної сировини

Оптимальний варіант обробки спершу обирали на підставі розрахунку багатокритеріальної узагальненої цільової функції $Y_{\text{заг}}$ (Додаток Б). Оптимальне (тобто найменше) значення цього показника встановлено у групах 3, 10, 11 (відповідно 0,023; 0,022; 0,025; у контрольній групі 14к – 0,060). У подальшому, за сукупністю всіх показників, що характеризують ефективність обробки, з цих трьох кращих груп обрали групу 10, параметри обробки якої (витрата полімеру – 1,0 %, хромового дубителя – 1,6 %, тривалість полімерної обробки – 1,5 год) забезпечують не лише скорочення процесу дублення до 2 год, а й високі показники вмісту оксиду хрому, термостійкості, виходу напівфабрикату по товщині та об'єму.

Користуючись отриманими математичними моделями рівнянь та визначеними параметрами обробки, побудували діаграму процесу хромполімерного дублення, яка відображає раціональну область показників напівфабрикату (рис. 4.1).

Разом з тим, використання параметрів, визначених на підставі розрахунку багатокритеріальної узагальненої цільової функції, не передбачає зменшення сполук хрому. Тому для більш раціонального використання останніх додатково оптимізували параметри процесу хромполімерного дублення, вирішуючи компромісну задачу [129-131] з наступними обмеженнями:

- вихідні змінні

$$1,0 \leq x_1 \leq 3,0; \quad x_2 = 1,2; \quad 1,0 \leq x_3 \leq 2,0;$$

- функції відгуку

$$225 \leq \hat{Y}_1 \leq 300; \quad \hat{Y}_2 \rightarrow \max; \quad 3,8 \leq \hat{Y}_3 \leq 6,5.$$

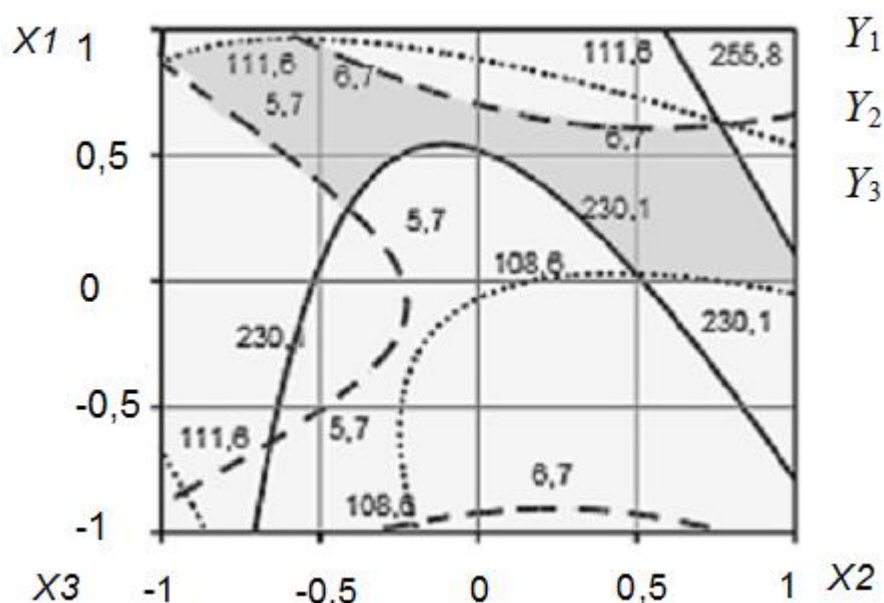


Рис. 4.1. Діаграма раціональної області процесу хромполімерного дублення

Обмеження обрали відповідно до технологічних та економічних вимог процесу дублення і показників напівфабрикату.

Вирішення компромісної задачі оптимізації процесу хромполімерного дублення здійснювали методом нелінійного програмування з використанням умов Куна-Такера у середовищі програми PTC MathCAD prime 4.0 [129-131].

Після відповідних розрахунків (Додаток В) отримали умовно-оптимальні технологічні параметри процесу хромполімерного дублення:

- витрата полімеру CP x_1 – 1,01 %;
- витрата хромового дубителя x_2 – 1,20 %;
- тривалість полімерної обробки x_3 – 1,48 год,

яким відповідають наступні функції відгуку:

- об'ємний вихід \hat{Y}_1 – 249,6 см³/100 г білка;

- температура зварювання $\hat{Y}_2 - 111,1 \text{ }^\circ\text{C}$;
- масова частка оксиду хрому $\hat{Y}_3 - 5,73 \%$.

4.1.2 Визначення оптимальних параметрів титанполімерного дублення

Незважаючи на всі переваги хромового дублення, у наш час при виробництві натуральної шкіри дубильні сполуки хрому намагаються взагалі виключити з технологічного циклу, що пояснюється, насамперед, їх нестабільністю та окисненням до біотоксичної форми Cr^{6+} [146-147]. Застосування сучасних хромоцадних технологій не вирішує вказані проблеми – сполуки хрому все одно залишаються у шкіряних виробках [148-149]. Продукти окиснення є канцерогенами, провокують подразнення дихальних шляхів та виникнення алергічних реакцій, що, у свою чергу, негативно позначається на здоров'ї людини.

З огляду на актуальність екологічного імперативу шкіряного виробництва у напрямі використання більш екологічно безпечних матеріалів у пошуковій серії експериментів досліджено застосування полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот під час дублення сполуками титану як альтернативи сполук хрому. Встановлено доцільність застосування полімалеїнату перед титановим дубленням зі зливом відпрацьованого полімерного розчину, що підтверджено скороченням тривалості процесу при достатньо високих показниках гідротермічної стійкості та формування об'єму, покращенні органолептичної оцінки та фізико-хімічних показників напівфабрикату Wet-white (табл. 3.10, розділ 3).

З метою створення ресурсощадної технології виробництва одягової шкіри наступну серію досліджень присвятили визначенню оптимальних умов процесу альтернативного мінерального дублення з овчини шляхом заміни пікелювання обробкою продуктом K_2O – похідною малеїнової кислоти, а

хромового дубителя – дубильними сполуками титану, у вигляді сульфатотитанілату амонію [145].

Для проведення процесу дублення використали зразки м'якшеної голини з овечої сировини, які отримали за діючою технологією виробництва одягової шкіри і скомплектували методом асиметричної бахроми [109].

Дослідні групи 1-8 обробляли шляхом заміни пікелювання на обробку продуктом Kro безпосередньо перед дубленням у новому розчині при РК 1,0 з поступовим підвищенням температури до 36-38 °С. Витрата продукту Kro становила 1,0-3,0 % (у перерахунку на суху речовину), тривалість обробки 1,0-2,0 год. Процес дублення виконували у новому розчині з попередньою обробкою хлоридом натрію при витраті 5,0 % протягом 15 хв для попередження кислотної бубняви. Дубитель СТА дозували у сольовий розчин у сухому вигляді при витраті 3,0-5,0 % (на оксид титану) і температурі 36-38 °С. Через 1,0 год від початку дублення при повному профарбуванні зрізу напівфабрикату сполуками титану (визначали за жовтим забарвленням пероксидом водню) підвищували основність дубителя, додаючи розведений у воді (1:20) карбонат натрію у кількості 3,5 %. Дозування здійснювали у шість прийомів з інтервалом 30 хв. Витрату хімічних матеріалів розраховували від вихідної маси зразків. У всіх випадках закінчення процесу дублення визначали за стабільним значенням показника температури зварювання.

Враховуючи, що інтенсивність проникнення та міцність фіксації дубильних речовин в дермі обумовлені взаємозв'язаними чинниками (вид та витрата застосовуваних матеріалів, тривалість обробки і та ін.), для визначення параметрів процесу безпикельного титанового дублення застосували метод повного факторного експерименту (ПФЕ) типу 2^3 , що дозволило мінімально обмежити кількість дослідів, побудувати математичну модель процесу, обрати більш оптимальний варіант. Як і у попередніх дослідженнях за найбільш важливі фактори обрали: x_1 – витрату полімеру, %; x_2 – витрату титанового

дубителя, %; x_3 – тривалість полімерної обробки, год, а також їх рівні та інтервали варіювання (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Рівні та інтервали варіювання факторів

Найменування фактору	Витрата, %		Тривалість, год
	Kro	СТА	
Кодоване позначення	X_1	X_2	X_3
Нижній рівень $x_{i\ min}$	3,0	5,0	2,0
Верхній рівень $x_{i\ max}$	1,0	3,0	1,0
Нульовий рівень x_{i0}	2,0	4,0	0,5
Інтервал варіювання Δx_i	1,0	1,0	0,5

Таблиця 4.6

Матриця планування процесу титанполімерного дублення

Група	Значення факторів у кодованих одиницях			Функції відгуку		
				OT, %	$T_{зв}, ^\circ C$	VR, $cm^3/100\ g\ білка$
	X_1	X_2	X_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	+	+	+	12,2	88,5	144,9
2	-	+	+	12,9	90,0	135,6
3	+	-	+	12,0	87,0	121,0
4	-	-	+	11,7	89,0	143,7
5	+	+	-	12,8	90,0	120,1
6	-	+	-	12,7	89,5	134,9
7	+	-	-	10,8	84,0	143,6
8	-	-	-	10,8	87,0	123,4

За функції відгуку (табл. 4.6) обрали такі показники шкіряного напівфабрикату як масова частка оксиду титану (OT), температура зварювання ($T_{зв}$) та об'ємний вихід (VR).

Після обробки результатів експерименту отримали математичні моделі рівнянь регресії (4.4-4.6) в кодovаних одиницях, які пройшли перевірку адекватності за критерієм Фішера [164] й повною мірою описують залежності найбільш вагомих показників напівфабрикату від витрати основних матеріалів і тривалості полімерної обробки.

Масова частка оксиду титану:

$$\hat{Y}_1 = 11,99 + 0,66x_2 + 0,21x_3 - 0,11 x_1x_2 - 0,31x_2x_3 - 0,14 x_1x_2x_3 \quad (4.4)$$

Температура зварювання:

$$\hat{Y}_2 = 88,06 - 0,56x_1 + 1,19x_2 + 0,69 x_3 + 0,56 x_1 x_2 - 0,69x_2 x_3 - 0,56 x_1x_2x_3 \quad (4.5)$$

Об'ємний вихід:

$$\hat{Y}_3 = 133,37 - 1,01 x_1 + 2,91 x_3 - 0,56 x_1x_3 + 3,47 x_2x_3 + 1,37x_1x_2x_3 \quad (4.6)$$

З одержаних рівнянь регресії випливає, що для вмісту оксиду титану і термостійкості найбільш вагомим з окремих факторів є витрата титанового дубителя, з підвищенням якої дані показники зростають. Позитивно впливає на ці показники і тривалість полімерної обробки. Підвищення витрати полімеру небажане для температури зварювання та об'ємного виходу. У той же час, позитивним для формування структури дерми є сумісний вплив всіх трьох факторів.

З метою більш детального визначення умов безпикельного титанового дублення додатково проаналізували кількісні показники, які мають не менш важливе практичне значення, ніж наведені вище: тривалість процесу, ступінь вибирання реагентів з робочих розчинів, кількість утворених термостійких зв'язків у 10^5 г білка, вихід по товщині (табл. 4.7-4.8).

Для порівняння врахували показники напівфабрикату контрольної групи 9к, дублення якої проводили при температурі 20 °С сполуками титану (витрата 5,0 % на оксид) після 1,5-годинного пікелювання шляхом додавання хлориду натрію (для попередження бубняви, зневоднювання) та

сірчаної кислоти (для надання кислотності та часткового розпушення дерми) [13].

Таблиця 4.7

Характеристика процесу титанполімерного дублення

Група	Витрата, %		Тривалість, год		Ступінь вибирання, %	
	Кро	СТА	полімерна обробка	дублення	Кро	СТА
1	3,0	5,0	2,0	6,0	76,6	68,5
2	1,0	5,0	2,0	6,5	88,7	81,8
3	3,0	3,0	2,0	6,0	77,9	76,9
4	1,0	3,0	2,0	6,0	87,7	83,2
5	3,0	5,0	1,0	7,0	78,0	71,3
6	1,0	5,0	1,0	6,0	85,1	81,0
7	3,0	3,0	1,0	6,5	76,0	72,5
8	1,0	3,0	1,0	6,0	85,4	71,1
9к	–	5,0	–	9,0	–	56,7

Найкращий ступінь відпрацювання дубильного розчину (81,8-83,2 %) має місце при більш тривалій полімерній обробці (2,0 год) і меншій витраті полімеру (1,0 %), незалежно від витрати титанового дубителя. Високий (на рівні 81,0 %) ступінь відпрацювання зберігається за умови меншої тривалості полімерної обробки (1,0 год) та витрати полімеру (1,0 %), але більшої витрати дубителя (5,0 %). Ступінь відпрацювання розчину зменшується на 10,7-11,4 % при низькій витраті обох реагентів, незалежно від тривалості полімерної підготовки, або при високій витраті полімеру і дубителя та менш тривалій полімерній обробці. Найменше вибирання дубителя з розчину (68,5 %) спостерігається у разі більш тривалої обробки полімером і витраті реагентів.

Заміна пікелювання полімерною обробкою призводить до покращення всіх показників: ступеня вибирання сполук титану з розчину

на 14,4-26,5 %, кількості утворюваних термостійких зв'язків відносно вихідної сировини на 18,0-43,6 %, виходу напівфабрикату по товщині та об'єму в 1,1-1,3 рази. При цьому тривалість процесу дублення скорочується в 1,3-1,5 рази.

Таблиця 4.8

Вплив способу титанового дублення на показники напівфабрикату

Група	ОТ, %	Зміна $T_{зв}$, $^{\circ}C$ *		К-ть термост. зв'язків ** у 10^5 г білка	Зміна товщини, % **		Об'ємний вихід, $см^3/100$ г
		до	після		до	після	
		дублення			дублення		
1	12,2	6,0	32,5	16,1	36,8	125,8	144,9
2	12,9	2,0	34,0	16,8	27,7	111,5	135,6
3	12,0	5,0	31,0	15,3	38,7	122,5	121,0
4	11,7	3,0	33,0	16,3	31,7	113,8	134,9
5	12,8	7,5	34,0	16,8	36,8	115,1	120,1
6	12,7	3,0	33,5	16,6	25,4	101,5	143,7
7	10,8	5,0	28,0	13,8	35,5	114,2	143,6
8	10,8	2,0	31,0	15,3	23,8	100,8	123,4
9к	9,6	—	26,0	11,7	—	94,4	118,9

* відносно м'якшеної голини ($50^{\circ}C$); ** відносно вихідної сировини

Компромісну задачу оптимізації процесу титанполімерного дублення вирішували аналогічно задачі оптимізації хромполімерного дублення за допомогою нелінійного моделювання у середовищі програми MathCAD з використанням умов Куна-Такера [131] при наступних обмеженнях:

- вихідні змінні

$$1,0 \leq x_1 \leq 3,0; \quad 3,0 \leq x_2 \leq 5,0; \quad 1,0 \leq x_3 \leq 2,0;$$

- функції відгуку

$$9,6 \leq \hat{Y}_1 \leq 12,9; \quad \hat{Y}_2 \rightarrow \max; \quad 125 \leq \hat{Y}_3 \leq 200$$

В результаті проведених розрахунків отримали умовно-оптимальні технологічні параметри процесу титанполімерного дублення:

- витрата полімеру K_{po} x_1 – 1,12 %;
 - витрата титанового дубителя x_2 – 3,78 %;
 - тривалість полімерної обробки x_3 – 1,46 год,
- яким відповідають наступні функції відгуку:
- масова частка оксиду титану \hat{Y}_1 – 11,09 %.
 - температура зварювання \hat{Y}_2 – 90,6 °С;
 - об'ємний вихід \hat{Y}_3 – 144,9 см³/100 г білка;

Діаграму процесу титанполімерного дублення, яка відображає раціональну область показників напівфабрикату, наведено на рис. 4.2.

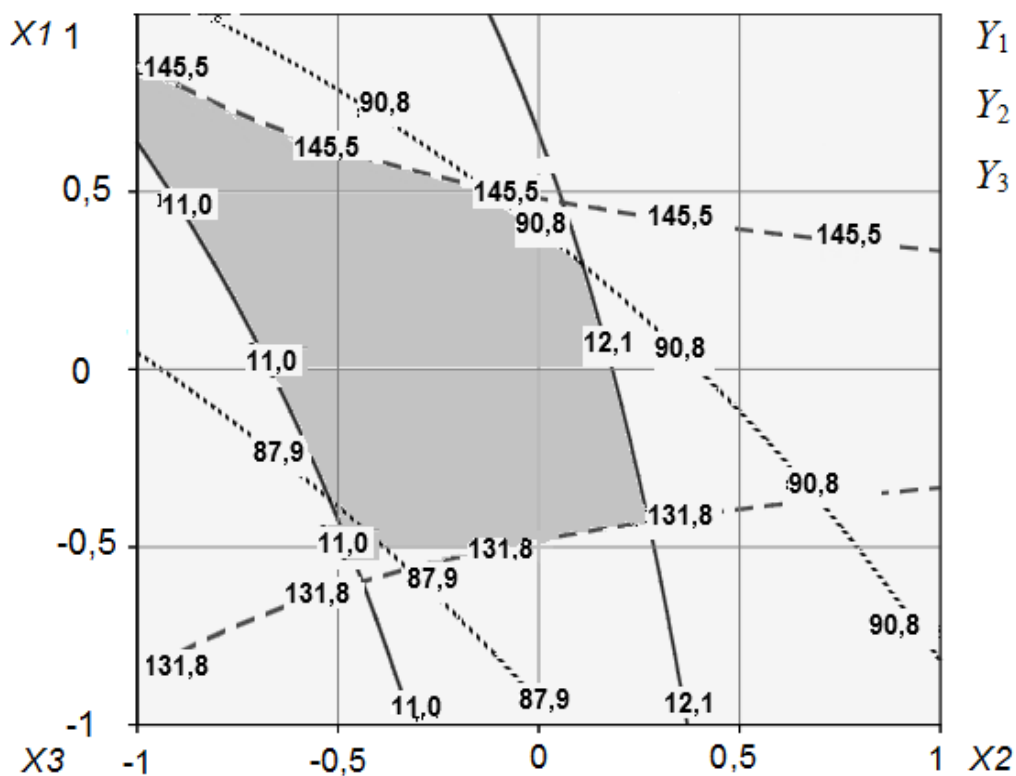


Рис. 4.2. Діаграма раціональної області процесу титанполімерного дублення

4.2 Екологічна оцінка технологій мінералполімерного дублення

У сучасному світі все більша увага надається охороні навколишнього середовища. Це, у свою чергу, посилює вимоги до екологічної чистоти промислових виробництв, отже, до необхідності зменшення кількості токсичних речовин у техногенних стоках [149-150]. Традиційно промислові стоки шкіряного виробництва відносять до джерел значного забруднення природних водойм. Вплив шкіряного виробництва на навколишнє середовище пов'язаний, насамперед, з великим споживанням води та специфічним складом стічних вод, що відносяться до категорії сильно забруднених, концентрованих і токсичних. Особливо небезпечний склад стоків після процесу хромового дублення, оскільки відпрацьовані розчини є концентрованими, складними, багатокомпонентними системами, що містять токсичні сполуки хрому (III), жири, продукти модифікації протеїнів, органічні та синтетичні речовини різних класів, розчинені мінеральні сполуки тощо. Надходження таких стоків до водних об'єктів згубно діє на живі організми, викликаючи незворотні процеси руйнування сформованої природної екосистеми. Численні дослідження та практичні розробки в області екології свідчать про те, що будівництвом очисних споруд неможливо повністю вирішити проблему забруднення природних водойм. Методи регенерації відпрацьованих дубильних розчинів, що досі застосовуються на практиці, або вимагають істотних витрат реагентів та енергії, або малоефективні [149].

Для екологічної оцінки розроблених технологій хром- і титанполімерного дублення провели дослідження відпрацьованих дубильних розчинів, визначаючи їх якісні та кількісні показники [150-152]. Оцінку токсичності досліджуваних розчинів здійснювали методом біотестування. Для цього застосували тест-культуру у вигляді гіллястостовусих ракоподібних *Daphnia magna* Str, що обумовлено їх поширеністю у прісноводних водоймах та високою чутливістю до дії

токсичних речовин. Аналізовані розчини оцінювали за ступенем токсичності та гострою летальною концентрацією, спостерігаючи стан і виживання тест-культури при різному вмісті токсикантів протягом певного часу [151-152].

Таблиця 4.8

Характеристика відпрацьованих дубильних розчинів

Показник	Дублення			
	хром-полімерне	хром-пikельне	титан-полімерне	титан-пikельне
Колір	блідозелений	темнозелений	безбарвний	білий
Прозорість, мм	160	75	173	41
Значення рН	4,15	3,85	4,10	3,70
Вміст, мг/дм ³ :				
- сполуки хрому (на оксид хрому)	2100	4250	–	–
- сполуки титану (на оксид титану ₂)	–	–	1610	3220
- сухий залишок	68830	90620	76140	115180
- завислі речовини	44000	58000	38090	49500
- хлориди	15920	19450	17700	21250
- сульфати	6810	10200	13740	41210
- азот загальний	1110	1200	1160	1360
- азот амонійний	400	420	610	990
ХСК, мг О ₂ / дм ³	6860	8150	660	4420
БСК ₅ (20 °С), мг О ₂ /дм ³	2302	4725	503	846
ХСК/БСК	2,9	1,7	1,3	5,2

Порівняння характеристик відпрацьованих дубильних розчинів (табл. 4.8) дозволяє зробити висновок про те, що нові технології дублення порівняно з традиційними суттєво зменшують забруднення стічних вод за якісними та кількісними показниками [152]. Так, хромполімерне дублення

порівняно з хромпikельним забезпечує покращення показників вмісту сухого залишку і завислих речовин в 1,3, сполук хрому – в 2,0, сульфатів – в 1,5, хлоридів – в 1,2, біологічного споживання кисню (БСК₅) – в 2,0, хімічного споживання кисню (ХСК) – в 1,2 рази.

Для титанполімерного дублення порівняно з титанпikельним виявлено зменшення вмісту сухого залишку в 1,5, сполук титану – в 2,0, сульфатів – в 3,0, хлоридів – в 1,2, амонійного азоту – в 1,6, БСК₅ – в 1,6, ХСК – в 6,2 рази. При співставленні цих технологій виявлено, що при попередній полімерній обробці дублення сполуками хрому порівняно зі сполуками титану сприяє зменшенню вмісту сухого залишку в 1,1, сульфатів – в 2,0, хлоридів – в 1,1, амонійного азоту – в 1,5 рази. Високий вміст сульфатів та амонійного азоту при використанні сполук титану обумовлений наявністю в них стабілізуючого реагенту – сульфату амонію [45]. Разом з тим, для відпрацьованого розчину після титанполімерного дублення спостерігається покращення показників ХСК і БСК₅ (на 90 та 78 % відповідно), що значно спрощує застосування біологічних методів очищення промстоків.

Результати біотестування хромвмісних розчинів (табл. 4.9) вказують на те, що у нерозведених розчинах після хромполімерного і хромпikельного дублення повна загибель дафній спостерігається менше, ніж за 48 та 24 год відповідно, тобто за ступенем токсичності такі розчини мають гостру летальну дію і є небезпечними для водойм. Це можна пояснити токсичністю сполук хрому та низьким значенням рН через наявність залишків сірчаної кислоти. При розведенні розчинів до Кр5000 відхилення від контролю показника середньоарифметичного (%) виживання тест-культури після 96 год для хромполімерного дублення знаходиться в межах 63,0-27,6, хромпikельного – 0-63,0 %. При розведенні хромполімерного розчину Кр10000, коли вміст сполук хрому у досліджуваній пробі становить 0,2 мг/см³, спостерігається загальне уповільнення руху та замирання дафній, при цьому середньоарифметичний

% їх виживання в 1,8 рази вище, ніж при такому ж розведенні хромпikельного розчину, оскільки вміст сполук хрому у цьому випадку становить 0,4 мг/дм³.

Таблиця 4.9

**Вживання тест-культури *Daphnia magna* Str
у відпрацьованих хромвмісних розчинах**

Час, год	Середньоарифметичний % виживання у розчинах після										Контроль
	хромполімерного дублення					хромпikельного дублення					
	Кр0	Кр500	Кр1000	Кр5000	Кр10000	Кр0	Кр500	Кр1000	Кр5000	Кр10000	
1	70,0	80,0	96,7	100,0	100,0	46,7	73,3	93,3	96,7	100,0	100,0
6	53,3	96,7	93,3	100,0	100,0	13,3	33,3	70,0	93,3	100,0	100,0
24	46,7	60,0	73,3	96,7	100,0	0	0	40,0	60,0	90,0	100,0
48	0	50,0	67,7	73,3	100,0	0	0	0	40,0	83,3	100,0
96	0	33,3	40,0	70,0	96,7	0	0	0	33,3	53,3	96,7

З результатів біотестування відпрацьованих титанвмісних розчинів (табл. 4.10) впливає, що нерозведені розчини після титанполімерного дублення не викликають повну загибель дафній. Відсоток відхилення від контролю наприкінці тестування за показником виживання становить 65,5 %, що дозволяє віднести такі розчини до високотоксичних. Нерозведений розчин після титанпikельного дублення викликає майже повну загибель дафній після 48 год випробування, тому також є небезпечним для водойм. Стан дафній погіршується у розчинах титанполімерного дублення до кратності розведення Кр5000, при цьому відхилення від контролю знаходиться в межах 44,8-27,6 %. При розведенні розчинів після титанпikельного дублення до Кр5000 відхилення показника виживання дафній від контролю знаходиться в межах 79,3-24,1 %, а при Кр10000 смертність дафній відсутня. Слід зазначити значне погіршення стану

дафній у відпрацьованих розчинах після титанпikельного дублення порівняно з розчинами після титанполімерного дублення.

Таблиця 4.10

**Вживання тест-культури *Daphnia magna* Str
у відпрацьованих титанвмісних розчинах**

Час, год	Середньоарифметичний % виживання у розчинах після										Контроль
	титанполімерного дублення					титанпikельного дублення					
	Kp0	Kp500	Kp1000	Kp5000	Kp10000	Kp0	Kp500	Kp1000	Kp5000	Kp10000	
1	90,0	100,0	100,0	100,0	100,0	80,0	100	100	100	100,0	100,0
6	83,3	96,7	100,0	100,0	100,0	73,3	80,0	96,7	100	100,0	100,0
24	66,7	86,7	93,3	100,0	100,0	60,0	70,0	86,7	96,7	100,0	100,0
48	50,0	70,0	80,0	96,7	100,0	13,3	53,3	66,7	86,7	96,7	100,0
96	33,3	43,3	70,0	96,7	96,7	0	20,0	40,0	73,3	96,7	96,7

Для виявлення гранично допустимого рівня токсичності відпрацьованих дубильних розчинів додатково розраховували гостру летальну токсичність LD₅₀, критерієм якої є загибель понад 50 % дафній у дослідному розчині щодо контрольного при біотестуванні протягом 96 год. Встановлено мінімальну кратність розведення відпрацьованого хромполімерного розчину – понад 2500, що відповідає вмісту сполук хрому 0,8 мг/см³; для хромпikельного розчину мінімальна кратність розведення – понад 10000, що відповідає вмісту сполук хрому 0,4 мг/ см³. Для відпрацьованого титанполімерного розчину мінімальна кратність розведення повинна бути не менше 800 (вміст сполук титану не більше 2,0 мг/см³), для титанпikельного – не менше 2500 (вміст сполук титану не більше 1,3 мг/см³).

При порівнянні токсичності відпрацьованих дубильних розчинів виявлено (рис. 4.4), що розчини після хром- і титанполімерного дублення

мають меншу гостру летальну токсичність (концентрація токсикантів при LD₅₀ становить 0,8 і 2,0 мг/см³ відповідно) порівняно з традиційними технологіями дублення, які передбачають пікелювання (концентрація токсикантів при LD₅₀ 0,4 і 1,3 мг/см³).

Отримані результати можуть бути зумовлені взаємодією сполук хрому і титану із застосованими полімерами з утворенням менш токсичних компонентів [153]. При цьому слід зазначити, що відпрацьовані розчини полімерних матеріалів мають менший ступінь токсичності порівняно з розчинами після обробки за відомими технологіями виробництва [151-152].

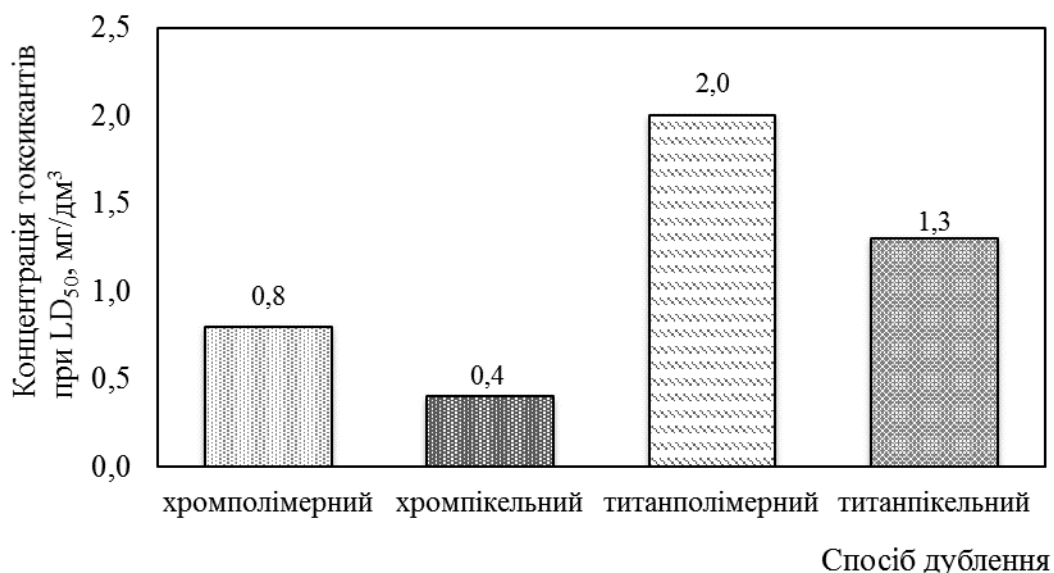


Рис. 4.3. Порівняльна оцінка токсичності відпрацьованих дубильних розчинів

Одержані результати є важливим уточненням екологічної перспективи технологій хром- і титанполімерного дублення, додатковим підтвердженням доцільності їх впровадження у виробництво.

4.3 Рідинне оздоблення одягових шкір мінералполімерного дублення

З теорії і практики шкіряного виробництва відомо про визначну роль процесу дублення у формуванні структури, фізико-хімічних та механічних властивостей шкіряного напівфабрикату та шкіри [68, 104]. Однак, не менш важливим є проведення процесів рідинного оздоблення – фарбування, жирування, додублювання та наповнювання, які значною мірою регулюють споживчі властивості шкіри, дозволяють більш раціонально використовувати сировину [28].

Останнім часом підвищено інтерес до цієї стадії обробки шкіри, проводиться пошук та синтез нових матеріалів для її виконання. В ракурсі удосконалення фарбувально-жирувальних процесів найбільш актуальним залишається застосування таких барвників та емульсій жирувальних матеріалів, які не тільки забезпечують належні естетичні та пружно-пластичні властивості шкіри, а й мають здатність до біорозкладання [77-78, 154-155].

Отримання шкір з належними розкрійними властивостями в основному забезпечується проведенням процесів додублювання та наповнювання, оскільки під час їх виконання відбувається остаточне формування структури дерми, ущільнюється лицьова поверхня шкіри, зменшується пухкість її периферійних ділянок, покращується зовнішній вигляд та забезпечується вихід по площі. На сьогодні для додублювання-наповнювання використовують різні хімічні матеріали: неорганічні та органічні дубителі, синтетичні полімери та дисперсії мінералів [54, 97]. Разом з тим, не завжди можливо отримати лицьову поверхню шкіри з достатньою гідрофільністю, що значно впливає на якість покривного фарбування. Крім того, застосовані матеріали повинні міцно утримуватися у дермі при проведенні інших процесів рідинного оздоблення, а також при експлуатації шкіряних виробів у вологих умовах. Найбільш

перспективними матеріалами для проведення додублювання-наповнювання залишаються рослинні та синтетичні дубителі, однак, вони відзначаються високою вартістю та використовуються у значній кількості через низький вміст активної речовини (50-70 %). Істотно поліпшити економічні та технологічні показники процесів додублювання-наповнювання дозволить використання таких сучасних технологій формування структури дерми під час дублення, які сприятимуть зменшенню витрати реагентів під час рідинного оздоблення.

4.3.1 Дослідження властивостей жирувальних матеріалів

З урахуванням широкого асортименту та різного цільового призначення жирувальних матеріалів вивчення їх властивостей з метою застосування для обробки шкіри завжди залишається актуальним [54]. У зв'язку з цим досліджено серію сучасних нетоксичних аніонних жирувальних матеріалів таких як препарати SL 335 та YY 707, що представляють собою суміш синтетичних та натуральних сульфатованих складних ефірів; препарат LC – суміш натуральних та синтетичних масел, сульфатованих з лецитином; препарат PL – синтетичний тригліцерид в комбінації з неіоногенними емульгаторам, що представляють собою в'язкі речовини жовто-білого або жовто-коричневого кольору [155]. При вивченні основних фізико-хімічних властивостей досліджуваних матеріалів встановлено (табл. 4.9): найбільші значення густини і температури плавлення притаманні препарату YY 707 внаслідок його найбільш в'язкої консистенції, найменші – препарату PL, який має рідку консистенцію. При цьому більш низька у порівнянні з препаратом YY 707 густина може свідчити про молекулярну масу жирних кислот і ступінь ненасиченості їх структури. Зі збільшенням молекулярної маси жирних кислот в'язкість також збільшується. Так, відносна в'язкість емульсій препаратів PL та SL 335 знаходиться на рівні 5,5-8,5, а для препаратів YY

707 та LC цей показник у 2-3 рази більше. При аналізі стабільності у часі 10 %-их емульсій найменш стійкою виявилася емульсія препарату YY 707. Більший вміст вільних жирних кислот, характерний для препарату PL, вказує на його меншу стійкість до зберігання. Найбільший показник йодного числа препаратів LC, YY 707 та SL 335 також свідчить про наявність ненасичених жирних кислот, і вказує на емульгуючу здатність препаратів (табл. 4.11) [155].

Таблиця 4.11

Характеристика жирувальних препаратів

Препарат	Густина, г/см ³	Температура плавлення, °С	Відносна в'язкість 20 %-ої емульсії	Стійкість 10 %-ої емульсії, хв	Значення рН 10 %-ої емульсії	Активна речовина, %	Ефірне число, мг КОН/г	Кислотне число, мг КОН/г	Йодне число, г КОН/100 г
SL 335	0,970	27,4	8,5	45	6,9	71,5	127,6	23,5	159,8
YY 707	0,998	28,9	16,5	38	6,5	44,8	97,0	24,2	170,1
LC	0,946	25,5	15,3	40	6,2	74,0	127,7	21,4	175,2
PL	0,959	24,5	5,5	40	6,5	71,3	125,2	42,2	121,2

4.3.2 ІЧ-спектроскопічні дослідження колагену, обробленого дубильними сполуками хрому та жирувальними препаратами

Особливості взаємодії жирувальних матеріалів з колагеном вивчали методом ІЧ-спектроскопії препарату обробленого попередньо хромовим дубителем при витраті 10,0 % від маси зразків у перерахунку на оксид хрому. Обробку жирувальними матеріалами проводили протягом 1,0 год при температурі 50 °С та витраті 10,0 % від маси зразків у перерахунку на активну речовину.

Можливий характер взаємодії визначали по зміні відносної оптичної густини D_i/D_c (рис. 3.7), при цьому зменшення інтенсивності смуг поглинання на спектрограмах оброблених зразків свідчило про взаємодію колагену з хімічними реагентами, збільшення – як про цю взаємодію, так і про наявність певних функціональних груп (зв'язків) застосовуваних матеріалів. Таким чином було встановлено, що на спектрограмах препарату колагену, обробленого тільки хромовим дубителем, зменшення інтенсивності смуг поглинання відбувається при частотах 3432 1654, 1532 і 1232 cm^{-1} , відповідних коливанням азотовмісних груп пептидних зв'язків (аміди А, I, II і III), вторинних і третинних амінів, карбоксильних груп карбонових кислот та гідроксильних груп спиртів [155].

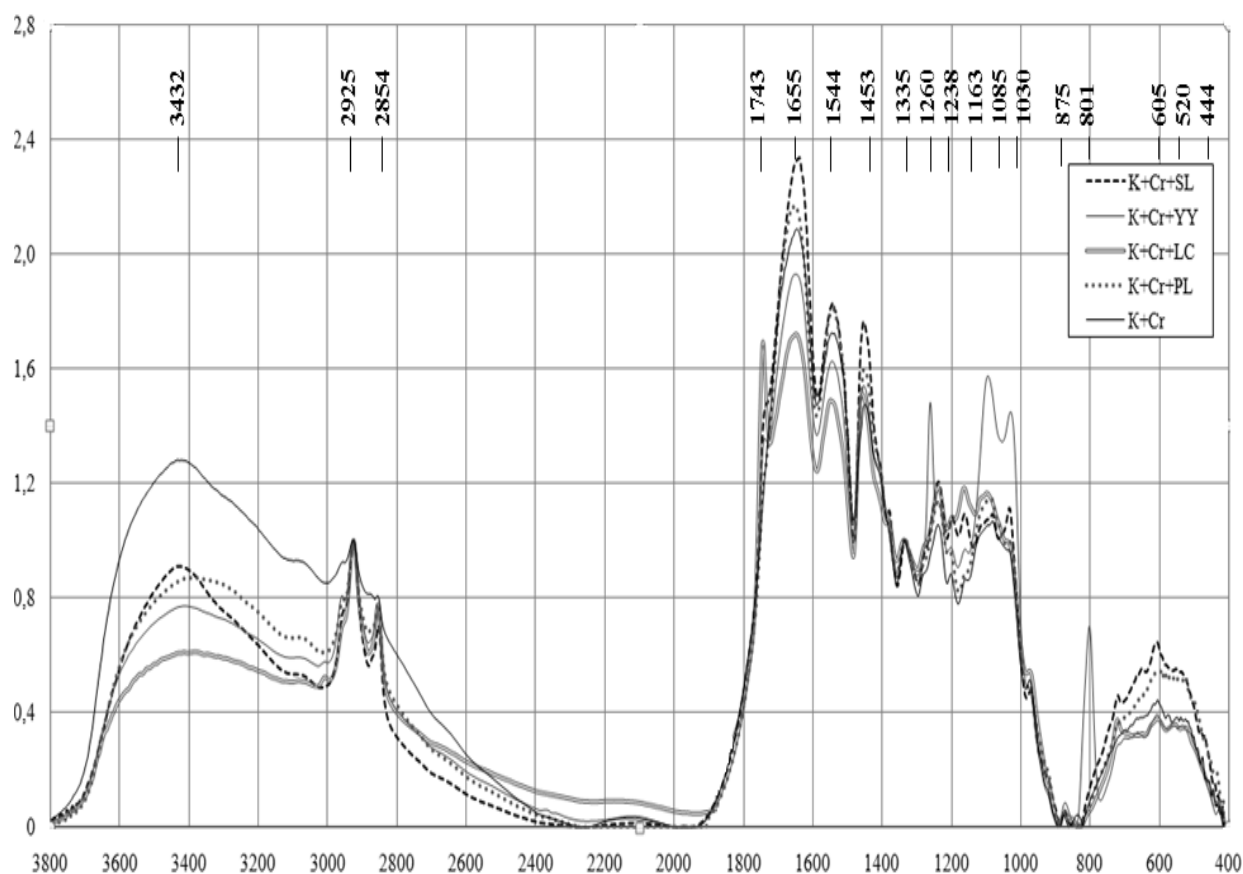


Рис. 4.4. ІЧ-спектрограми препарату колагену після обробки хромовим дубителем та жирувальними препаратами

На спектрограмах зразків, оброблених хромовим дубителем та жирувальними матеріалами у всіх випадках зберігається широка смуга в області $3000-3600\text{ см}^{-1}$, характерна для $-NH$ і $-CO$ груп, зв'язаних внутрішньо-та міжмолекулярно водневим зв'язком. Зменшення інтенсивності смуг поглинання при цих частотах може свідчити і про взаємодію жирів з пептидними групами колагену. Наявність чітко вираженої смуги поглинання валентних коливань $-CH_2$ груп при частоті 2925 см^{-1} , як і поява невеликих вузьких піків при 2854 і 2960 см^{-1} в разі застосування препарату YY, можна пояснити коливаннями валентних і симетричних $CH=CH-$ і $-CH_2$ груп, ненасичених зв'язків у структурі жирів, що не суперечить результатам їх фізико-хімічного аналізу.

В області низьких частот ($1700-1300\text{ см}^{-1}$) за впливом на хромований колаген жирувальні препарати умовно можна розділити на дві групи. До першої групи слід віднести препарати SL і PL, застосування яких призводить до збільшення інтенсивності смуг поглинання при 1651 і 1553 см^{-1} , що вказує як на наявність спиртових груп жирувальних матеріалів, так і на хімічну взаємодію останніх з $-NH$ і $-C=O$ групами колагену з утворенням водневих зв'язків.

До другої групи слід віднести препарати YY і LC, застосування яких призводить до зменшення інтенсивності смуг поглинання при цих частотах і появи піку при частоті 1745 см^{-1} , що відповідає деформаційним коливанням груп $C=O$ ефірів. Ймовірно, це відбувається внаслідок утворення в системі «колаген-хімічні матеріали» додаткових зв'язків з участю пептидних, гідроксильних і карбоксильних груп. Після обробки зразків будь-яким з жирувальних матеріалів в області частот $1300-600\text{ см}^{-1}$ з'являються піки, обумовлені коливаннями $-CH_2$, $CH=CH-$, $C-O-C$ та сульфогруп жирів. При цьому на спектрограмах препарату YY виявлені чітко виражені піки при частотах 1260 , 1095 , 1030 і 871 см^{-1} , відповідальних за деформаційні коливання $-S=O$ груп ефірів. Зміну інтенсивності піків при $\sim 600\text{ см}^{-1}$ можна пояснити проявом валентних і

деформаційних коливань алканів, ненасичених зв'язків у структурі жиру, а також -CH₂ груп колагену.

Отримані результати свідчать про можливість застосування досліджуваних жирувальних матеріалів для обробки шкіри завдяки таким властивостям як активність, легкоплавкість, емульгуюча, а також реакційна здатність щодо колагену. На підставі таких показників як активність, стійкість та емульгуюча здатність з поміж чотирьох досліджуваних жирувальних матеріалів обрали два найбільш ефективні препарати SL 335 та LC. У подальшому досліджували їх вплив на перебіг процесів рідинного та заключного оздоблення, а також на властивості одягових шкір хром- і титанполімерного дублення.

4.3.3 Вплив рідинного оздоблення на властивості шкір хромполімерного дублення

Для визначення впливу хромполімерного дублення на споживчі властивості одягових шкір провели експериментальну серію у якій досліджували вплив умов рідинного оздоблення на ці властивості.

Скомплектовані за методом асиметричної бахромки *дослідні групи 1-4* напівфабрикату обробляли за умовно-оптимальними параметрами хромполімерного дублення: витрата полімерного матеріалу CP – 1,0, хромового дубителя – 1,2 %, тривалість полімерної обробки – 1,5 год, температура 36-68 °C (підрозділ 4.1.1). Для встановлення впливу аніонних жирувальних матеріалів *дослідні групи 1* та *2* обробляли препаратом SL 355, а *групи 3* та *4* – препаратом LC.

Фарбувально-жирувальні процеси проводили при наступних параметрах: температура 55-60 °C, тривалість 2,0 год, РК 2,0. У робочий розчин в два прийоми дозували розчинений у воді (1:20) аніонний барвник Sanodal Black з інтервалом 15 хв. Після досягнення профарбування зрізу напівфабрикату у відпрацьований розчин додавали жирувальну емульсію

при витраті 6,0 % (у перерахунку на активну речовину), через 40 хв – розведена (1:10) мурашину кислоту у кількості 2,0 % та продовжували обробку ще 30 хв.

Оскільки у попередніх експериментах (табл. 4.5) наповненість напівфабрикату (збільшення товщини на 49,8-66,6 %) виявили вже під час переддубильно-дубильних процесів, й підтвердили в результаті мікроскопічних досліджень (розділ 3), *групи 2 та 4* обробляли при зменшенні витрати органічних дубителів на 50 %. Витрату матеріалів у післядубильних процесах здійснювали від маси віджатого напівфабрикату. Параметри всіх подальших обробок проводили за діючою технологією виробництва одягових шкір з овчини [109]. Умови обробки шкіряного напівфабрикату наведено у табл. 4.12.

Таблиця 4.12

Умови обробки шкіряного напівфабрикату Краст хромового дублення

Група	Витрата матеріалів, %					
	Дублення		Жирування		Наповнювання	
	СР	ХД	SL 335	LC	Tergotan RX	Квебрахо
1	1,0	1,2	6,0	–	1,0	1,0
2	1,0	1,2	6,0	–	0,5	0,5
3	1,0	1,2	–	6,0	1,0	1,0
4	1,0	1,2	–	6,0	0,5	0,5
5к	–	1,6	6,0	–	1,0	1,0
6к	–	1,6	–	6,0	1,0	1,0

Зразки напівфабрикату *контрольних груп 5к та 6к* повністю обробляли за відомою технологією виробництва одягової шкіри з овчини [67], застосували традиційне хромпикельне дублення без зміни температурного режиму та використання полімеру. Витрата органічних дубителів становила 2,0 % у перерахунку на дубильні речовини (за

відомою технологією). Склад дубителів, %: синтан Tergotan RD – 50, таніди квебрахо – 50. Слід зазначити, що у дослідних групах зразки шкір до покриття відрізнялися приємним грифом, чистою, шовковистою лицьовою поверхнею та мали високі фізико-хімічні та механічні властивості [155].

Для визначення впливу рідинного оздоблення на властивості готової шкіри для зразків дослідних та контрольних груп провели заключне оздоблення. Шкіри досліджували після двократного нанесення покриття наступного складу, мас. ч.: Компаунд VR (30 %) – 60; акрил АМ 146 (42,5 %) – 80; Рокрил SW 4025 (40 %) – 120; воскова емульсія (20 %) – 40; вода – 200. Витрата – 80 г/м².

Результати фізико-механічних випробувань та хімічного аналізу (табл. 4.13) свідчать про покращення багатьох показників шкір (міцності в цілому та лицьового шару, подовження, повітропроникності та паропроникності) у разі застосування нової технології, яка передбачає заміну пікелювання на обробку продуктом СР.

Таблиця 4.13

Порівняльна характеристика показників шкір хромового дублення

Показник	Група					
	1	2	3	4	5к	6к
<i>I</i>	2	3	4	5	6	7
Температура зварювання, °С	111,0	108,5	111,0	109,5	99,0	100,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	258,6	254,6	254,0	253,7	225,0	224,6
Масова частка (на абс. суху речовину), % - оксид хрому	6,4	6,4	6,6	6,5	3,8	3,8
- речовини, що екстраг. органіч. розчинниками	9,5	8,9	11,9	11,1	10,4	12,2
Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	1,70	1,65	1,70	1,71	1,55	1,66
Розтріскування лицьової поверхні σ_n , 10 МПа	1,60	1,48	1,66	1,58	1,25	1,41

Продовження табл. 4.13

1	2	3	4	5	6	7
$\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_l$, МПа	0,10	0,16	0,04	0,13	0,30	0,25
Відносне подовження l_{10} при 10 МПа, %	35	30	50	65	30	48
Вихід по товщині, %	115,0	108,0	98,3	95,4	101,0	94,0
Вихід по площі, %	89,0	89,5	91,1	91,0	88,0	89,4
Коефіцієнт рівномірності товщини по топографічних ділянках	0,76	0,74	0,76	0,74	0,68	0,70
Пористість, %	69,0	71,1	69,2	74,8	65,2	78,0
Уявна щільність, г/см ³	0,47	0,41	0,49	0,45	0,36	0,37
Повітропроникність абсолютна, см ³ /см ² · год	179,1	170,7	186,0	182,0	110,6	156,0
Паропроникність, мг/см ² · год	4,15	3,02	4,32	3,35	2,62	2,92
pH хлоркалієвої витяжки	4,8	4,8	4,9	4,9	3,9	3,8
Стійкість до тертя, бали: - сухого (мокрого)	4 (3)	4 (3)	4 (4)	4 (4)	4 (4)	4 (3)
Адгезія покривної плівки до шкіри, Н/м, - сухої - мокрої	420 150	400 100	560 260	465 130	480 152	400 116
Стійкість до вигину, бали	4	3	4	3	4	3
Товщина покривної плівки, г/дм ²	0,22	0,35	0,30	0,35	0,28	0,34
Час всмоктування стандартної краплі води, хв	329	290	325	270	226	265
$Y_{заг}$, г	0,013	0,011	0,005	0,010	0,018	0,012

Окремої уваги заслуговує покращення таких показників дослідних зразків як рН хлоркалієвої витяжки, різниця між міцністю шкіри в цілому та міцністю її лицьового шару, вирівнювання товщини по топографічних ділянках, оскільки це уможливорює покращення властивостей шкіряних виробів як під час їх виготовлення (розкрій, пошиття), так і під час експлуатації (довготривалість, стійкість до дії несприятливих чинників).

Встановлено можливість отримання більш тонкого покриття при застосуванні жирувального препарату SL 335 (*група 1*) та жирувального препарату LC (*група 3*).

При порівнянні показників дослідних та контрольних груп на підставі розрахунку узагальненої багатокритеріальної цільової функції найкращі результати встановлено для *групи 3* ($Y_{заг} = 0,005$), яка передбачає використання жирувального препарату LC без зміни витрати органічних дубителів: підвищення ергономічних та гігієнічних властивостей шкіри (межі міцності – на 3,7-14,7 %, повітропроникності – на 21,5-40,5 %, паропроникності – на 1,7-31,1 %); більш рівномірний розподіл складових у дермі (вихід по площі збільшується на 1,6-3,1 %, коефіцієнт рівномірності товщини на різних ділянках шкіри зростає на 2,6-10,7 %, різниця міцності шкіри в цілому та її лицьового шару зменшується на 60,0-86,0 %), що позитивно впливає на пружно-пластичні та розкрійні властивості шкіри.

Слід також зазначити, що шкіри в результаті обробки жирувальним препаратом LC еластичніші на 47,7-53,8 % і мають більший вихід по площі на 1,6-2,1 % порівняно зі шкірами, обробленими препаратом SL 335, які характеризуються навпаки, більшим виходом по товщині (на 12,6-16,7 %). Разом з тим, встановлено, що зменшення витрати органічних дубителів, при застосуванні препарату LC негативно впливає на показник видовження, який повинен бути не більше 50 % при напруженні 10 МПа для шкір для одягу.

Одержані дані можна пояснити характером розподілу та взаємодії застосованих хімічних реагентів. Це цілком відповідає висунутим уявленням про взаємодію у системі «колаген-хімічні матеріали» під час проведених ІЧ-спектроскопічних, мікроскопічних та інших досліджень. Так, застосований полімер на основі акрилової кислоти в силу своєї фізико-хімічної природи здатний проникати і взаємодіяти з колагеном на надмолекулярному рівні його структури, а також з іншими застосованими реагентами з утворенням міцних і водночас гнучких зв'язків різного типу:

колаген – полімер, колаген – полімер – колаген, колаген – полімер – хромовий дубитель (або інший реагент), колаген – полімер – хромовий дубитель – колаген і та ін.

З урахуванням отриманих результатів визначили раціональні умови рідинної обробки напівфабрикату хромполімерного дублення, шляхом застосування жирувального препарату LC без зменшення витрат органічних дубителів, оскільки у такий спосіб обробки забезпечується цілий комплекс необхідних споживчих властивостей шкіри: міцності, м'якості, наповненості, сформованості, гігієнічності та якості покриття.

4.3.4 Вплив рідинного оздоблення на властивості шкір титанполімерного дублення

Для визначення впливу рідинного оздоблення на властивості шкір для одягу титанполімерного дублення під час фарбування-жирування досліджували доцільність використання жирувальних препаратів SL 355 та LC, а з урахуванням наповнювальної здатності полімерного матеріалу – зменшення витрати танідів і синтанів під час рідинного оздоблення.

Скомплектовані за методом асиметричної бахроми дослідні групи 1-4 напівфабрикату обробляли за умовно-оптимальними параметрами хромполімерного дублення витрата: полімеру 1,1 %, титанового дубителя 3,8 %, тривалість полімерної обробки 1,5 год, температура 36-68 °C (підрозділ 4.1.2). Дослідні групи 1 та 2 обробляли препаратом SL 355, а групи 3 та 4 – препаратом LC, при цьому у групах 2 та 4 витрату органічних дубителів зменшили на 50 %. Для порівняння зразки напівфабрикату контрольних груп 5к та 6к повністю обробляли за відомою технологією виробництва одягової шкіри з овчини, застосували титанпикельне дублення при витраті СТА 5,0 % (на TiO_2) без зміни температурного режиму. Умови обробки напівфабрикату наведено у табл. 4.14.

Умови обробки шкіряного напівфабрикату Краст

Група	Витрата матеріалів, %					
	Дублення		Жирування		Додублювання-наповнювання	
	Кро	СТА	SL 335	LC	Tergotan RD	Квебрахо
1	1,1	3,8	6,0	–	1,0	1,0
2	1,1	3,8	6,0	–	0,5	0,5
3	1,1	3,8	–	6,0	1,0	1,0
4	1,1	3,8	–	6,0	0,5	0,5
5к	–	5,0	6,0	–	1,0	1,0
6к	–	5,0	–	6,0	1,0	1,0

Фарбувально-жирувальні процеси проводили при наступних параметрах: температура 55-60 °С, тривалість 2,0 год, РК 2,0. У робочий розчин в два прийоми дозували розчинений у воді (1 : 20) аніонний барвник з інтервалом 15 хв. Після досягнення профарбування зрізу напівфабрикату у відпрацьований розчин додавали жирувальну емульсію при витраті 6,0 % (у перерахунку на активну речовину), через 40 хв – розведену (1 : 10) мурашину кислоту у кількості 2,0 % та продовжували обробку ще 30 хв.

Витрата органічних дубителів становила 2,0 % у перерахунку на дубильні речовини (за відомою технологією). Склад органічних дубителів: синтан Tergotan RD – 50, таніди квебрахо – 50. Витрату матеріалів у післядубильних процесах здійснювали від маси напівфабрикату. Параметри всіх подальших обробок проводили за діючою технологією виробництва одягових шкір з овчини.

Для визначення впливу рідинного оздоблення на властивості готової шкіри для зразків дослідних та контрольних груп також провели покривне фарбування аналогічно, як для шкір хромполімерного дублення.

Ніяких ускладнень під час обробки дослідних зразків не спостерігалось.

Про позитивний вплив титанполімерного дублення на властивості готових шкір в цілому свідчать результати їх фізико-механічних випробувань і хімічного аналізу (табл. 4.15). Шкіри титанполімерного дублення мали чисту, шовковисту лицьову поверхню та приємний гриф, були більш наповненими та м'якими порівняно з контрольними зразками шкір як за органолептичною, так і за візуальною оцінкою.

Таблиця 4.15

Порівняльна характеристика показників шкір титанового дублення

Показник	Група					
	1	2	3	4	5к	6к
<i>l</i>	2	3	4	5	6	7
Температура зварювання, °С	94,0	93,5	94,0	94,0	80,0	79,0
Об'ємний вихід, см ³ /100 г білка	139,6	134,6	157,0	159,7	119,0	111,9
Масова частка (на абс. суху речовину), %:						
- оксид хрому	10,4	10,0	9,6	9,4	12,2	3,8
- речовини, що екстраг. органіч. розчинниками	9,5	9,6	11,9	11,1	11,1	12,0
Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	1,41	1,43	1,70	1,71	1,00	1,15
Розтріскування лицьової поверхні σ_l , 10 МПа	1,25	1,30	1,68	1,69	0,87	1,10
$\Delta\sigma = \sigma_p - \sigma_l$, МПа	0,04	0,13	0,02	0,02	0,13	0,15
Відносне подовження l_{10} при 10 МПа, %	35,5	34,0	56,0	50,0	30,0	78,0
Вихід по товщині, %	111,4	101,5	111,1	101,0	124,0	121,0
Вихід по площі, %	80,0	89,0	90,0	90,8	78,0	80,4
Пористість, %	66,0	66,6	69,2	69,8	59,7	63,0
Уявна щільність, г/см ³	0,44	0,41	0,43	0,41	0,46	0,48
Жорсткість, сН	45,0	42,0	29,0	28,0	48,0	46,0

Продовження табл. 4.15

1	2	3	4	5	6	7
Повітропроникність абсолютна, $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{год}$	205,1	208,9	190,0	206,0	100,4	145,0
Паропроникність, $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{год}$	2,48	3,01	3,02	3,35	2,47	3,00
pH хлоркалієвої витяжки	3,8	3,8	3,7	3,8	3,2	3,2
Стійкість до тертя, бали:						
- сухого	4	3	5	5	4	4
- мокрого	3	3	4	4	4	3
Адгезія покривної плівки до шкіри, Н/м:						
- сухої	420	400	460	465	400	465
- мокрої	160	100	180	200	110	134
Час всмоктування стандартної краплі води, хв	168	64	144	150	130	150
Товщина плівки, $\text{г}/\text{мм}^2$	0,27	0,28	0,26	0,27	0,27	0,27
$Y_{заг}$, г	0,013	0,011	0,010	0,008	0,028	0,024

Встановлено поліпшення таких важливих показників шкір титанполімерного дублення як гідротермічна стійкість, міцність в цілому і міцність лицьового шару, вихід по площі, пористість та повітропроникність. Шкіри титанполімерного дублення при обробці препаратом LC більш еластичні та м'які, мають більший вихід по площі, але менший по товщині, ніж при обробці препаратом SL 335, що аналогічно закономірностям, встановленим для шкір хромполімерного дублення. Важливим підтвердження доцільності застосування технології титанполімерного дублення є суттєве зменшення жорсткості (більш ніж в 1,6 рази) та покращення значення pH хлоркалієвої витяжки.

При порівнянні показників шкір дослідних та контрольних груп найкращі результати встановлено для групи 4 ($Y_{заг} r= 0,008$), яка передбачає використання жирувального препарату LC та зменшення витрати органічних дубителів на 50 %: підвищення ергономічних та гігієнічних

властивостей шкіри (межі міцності – на 15,8-41,7 %, пористості – на 9,7-14,9 %, паропроникності – на 9,8-26,2 %, жорсткості на 53,3-64,2 %); більш рівномірний розподіл складових у дермі (вихід по площі збільшується на 0,8-6,5 %, різниця міцності шкіри в цілому та її лицьового шару зменшується в 2,0-7,5 рази).

Під час дослідження показників якості покриття на шкірі титанполімерного дублення цієї групи також встановлено високі показники адгезії покриття (сухої та мокрої), стійкості до багаторазового тертя, відношення до дії води. При цьому показник товщини полімерної плівки знаходиться на рівні з контрольним.

Одержані результати знову можна пояснити характером розподілу та взаємодії застосованих хімічних реагентів у дермі. Полімер на основі малеїнової кислоти, аналогічно полімеру на основі акрилової кислоти, завдяки своїй фізико-хімічній природі здатний проникати і взаємодіяти з колагеном і з іншими застосованими реагентами з утворенням міцних і водночас гнучких зв'язків, що позитивно впливає на показники покриття та пружно-пластичні властивості шкір титанового дублення.

З урахуванням викладеного найкращими параметрами рідинного оздоблення одягових шкір титанполімерного дублення є застосування 6,0 % жирувального препарату LC, що дозволяє зменшити на 50 % витрату органічних дубителів під час додублювання-наповнювання.

4.4 Розробка ресурсощадної технології виробництва одягових шкір з овчини мінералполімерного дублення та виробнича апробація результатів дослідження

З урахуванням результатів хромполімерного дублення та рідинного оздоблення розроблено ресурсощадну технологію виробництва овечих шкір **хромполімерного дублення** для одягу (рис. 4.5), яка передбачає полімерну обробку продуктом CP у кількості 1,0 % (у перерахунку на сухий залишок)

при температурі 36-38 °С протягом 1,5 год, дублення сполуками хрому при витраті 1,2 % (на Cr₂O₃) та жирування препаратом LC при витраті 6,0 % (на активну речовину); при цьому всі інші процеси та операції проводять за відомою технологією.

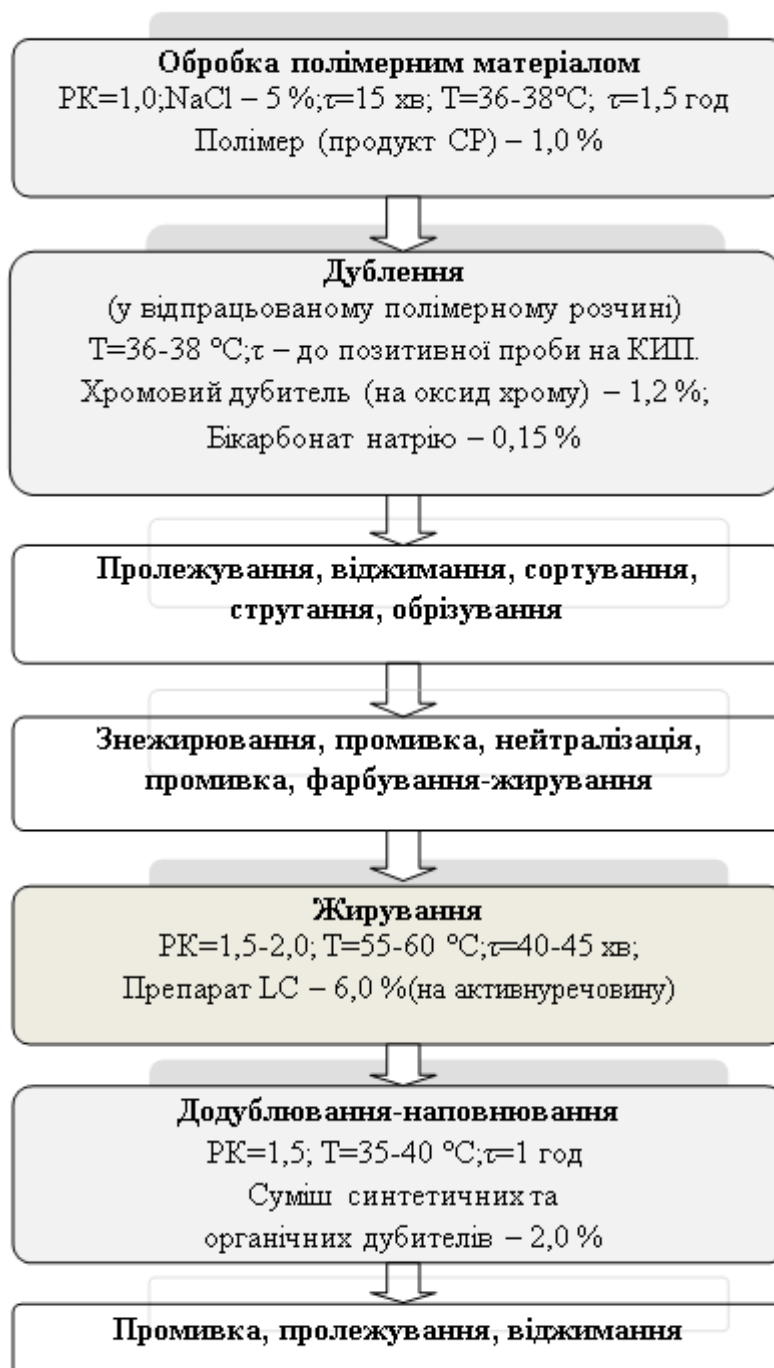


Рис. 4.5. Схема ресурсощадної технології хромполімерного дублення шкір для одягу з овчини

З урахуванням результатів титанполімерного дублення та рідинного оздоблення розроблено ресурсоощадну технологію виробництва овечих шкір **титанполімерного дублення** для одягу (рис. 4.6), яка передбачає полімерну обробку продуктом Кго у кількості 1,0-1,1 % (у перерахунку на сухий залишок) при температурі 36-38 °С протягом 1,5 год, дублення сполуками титану при витраті 3,8 % (на TiO_2), жирування препаратом LC при витраті



Рис. 4.6. Схема ресурсоощадної технології титанполімерного дублення шкір для одягу з овчини

6,0 % (на активну речовину), зменшення витрати органічних дубителів під час подублювання-наповнювання на 50 %; при цьому виконання всіх інших процесів та операцій можна проводити за відомою технологією.

В умовах Київського шкіряного підприємства ПрАТ «Чинбар» проведено виробничі випробування розроблених технологій виробництва овечих шкір для одягу з овчини безпикельного хромполімерного (ХПД) і титанполімерного дублення (ТПД) [155]. Для проведення процесу дублення використали м'якшену голину з овчеї сировини, отриману за діючою технологією виробництва одягової шкіри.

Дослідну партію 1 (рис. 4.5) обробляли шляхом заміни пікелювання на полімерну обробку. У якості полімерного матеріалу використали похідну акрилової кислоти – продукт СР (мас.ч. сухої речовини не менше 32,5 %).

Полімерну обробку проводили безпосередньо перед дубленням у новому розчині при рідинному коефіцієнті 1,0 з поступовим підвищенням температури до 37 ± 1 °С. Витрата продукту СР становила 1,0 % у перерахунку на суху речовину, тривалість полімерної обробки 1,5 год. Процес дублення виконували у відпрацьованому полімерному розчині з попередньою обробкою хлоридом натрію при витраті 5,0 % протягом 15 хв. Дублення проводили при зменшенні витрати хромового дубителя на 25 %. Хромовий дубитель дозували у сольовий розчин у сухому вигляді при витраті 1,2 % (в перерахунку на оксид хрому) і температурі 37 ± 1 °С. Через 1,0 год від початку дублення при повному профарбуванні зрізу напівфабрикату сполуками хрому підвищували основність дубителя, додаючи розведений у воді (1:20) бікарбонат натрію у кількості 0,15 %. Дозування здійснювали у два прийоми з інтервалом 30 хв. Обертання барабану продовжували без-перервно протягом наступних 2,0 год. Кінець дублення визначали пробою на КИП. Витрата матеріалів від маси голини.

Параметри всіх наступних післядубильних процесів та операцій для дослідної партії проводили за діючою технологією виробництва одягових шкір, при цьому у якості жирувального матеріалу застосовано препарат

SYNTHOL LC (аніонна сульфітована суміш на основі високоякісних натуральних жирів та синтетичних сполук з вмістом активної речовини 71,5 %) при витраті 6,0 % (на активну речовину). Витрату матеріалів у післядубильних процесах здійснювали від маси струганого напівфабрикату.

При апробації технології титанполімерного дублення дослідну партію 2 (рис. 4.6) обробляли шляхом заміни пікелювання на полімерну обробку, процес дублення проводили із заміною хромового дубителя на сульфатотитанілат амонію (СТА) з вмістом оксиду титану 22,4 % основністю 40,4 %. У якості полімерного матеріалу використали похідну малеїнової кислоти – продукт Kro (мас.ч. сухої речовини не менше 21,5 %).

Полімерну обробку дослідної партії 2 проводили безпосередньо перед дубленням у новому розчині при рідинному коефіцієнті РК 1,0 з поступовим підвищенням температури до 36 ± 1 °C. Витрата продукту Kro становила 1,0 % (у перерахунку на суху речовину), тривалість обробки 1,5 год. Процес дублення виконували у новому розчині з попередньою обробкою хлоридом натрію при витраті 5,0 % протягом 15 хв. Дубитель СТА дозували у сольовий розчин при витраті 3,8 % (на оксид титану) і температурі 36 ± 1 °C. Через 1,0 год від початку дублення при повному профарбуванні зрізу напівфабрикату сполуками титану (індикатор 3,0 %-ий розчин пероксиду водню) підвищували основність дубителя, додаючи розведений у воді (1:20) бікарбонат натрію у кількості 3,0 % у декілька прийомів з інтервалом 30 хв. Обертання барабану продовжували безперервно протягом наступних трьох годин. Закінчення дублення фіксували по досягненні стабільного показника температури зварювання (не менше 90 °C). Витрата хімічних матеріалів та води – від маси голини.

Параметри всіх післядубильних процесів та операцій для дослідної партії проводили за діючою технологією виробництва одягових шкір, при цьому у якості жирувального матеріалу застосовано препарат SYNTHOL LC (аніонна сульфітована суміш на основі високоякісних натуральних жирів та

синтетичних сполук з вмістом активної речовини 74 %), при витраті 6,0 % (на активну речовину). Під час додублювання-наповнювання витрату органічних дубителів зменшили на 50 % з урахуванням наповнювальної здатності продукту Kro і титанового дубителя. Витрату матеріалів у післядубильних процесах здійснювали від маси струганого напівфабрикату.

Параметри всіх подальших обробок проводили за діючою технологією виробництва одягових шкір з овчини. Ніяких ускладнень під час обробки дослідних партій не виявлено. За органолептичною оцінкою, показниками хімічного аналізу та фізико-механічних випробувань напівфабрикат та готові шкіри не лише не поступалися контрольним, а у більшості випадків перевищували їх (табл. 4.16).

Таблиця 4.16

Порівняльна оцінка технологій виробництва одягових шкір з овчини

Показник	Технологія		
	ХПД	ТПД	діюча
<i>l</i>	2	3	4
Тривалість дублення, год	4	7	10
Ступінь відпрацювання дубителя, %	85,0	95,7	73,4
Температура зварювання, °С	110	95,0	100,0
Масова частка (на абс. суху речовину), %:			
- оксид титану	–	9,2	–
- оксид хрому	6,6	–	3,8
- речовини, що екстраг. орган.розчинниками	10,7	11,8	12,2
Границя міцності під час розтягування σ_p , 10 МПа	1,72	1,70	1,53
Розтріскування лицьової поверхні σ_n , 10 МПа	1,66	1,67	1,17
Відносне подовження l_{10} при 10 МПа, %	44,0	39,5	50,0
Коефіцієнт рівномірності $K\sigma_p / K\sigma_n / Kl_{10}$	0,90/0,91/0,86	0,90/0,91/0,87	0,77/0,83/0,81
Вихід по товщині, %	98,2	95,4	94,0

Продовження табл. 4.16

1	2	3	4
Вихід по площі, %	92,5	93,0	91,0
Паропроникність, $\text{мг/см}^2 \cdot \text{год}$	2,35	2,30	1,92
Жорсткість, сН	27,0	29,0	26,0
Стійкість до тертя, бали:			
- сухого	5,0	5,0	5,0
- мокрого	4,0	4,0	4,0
Адгезія покривної плівки до шкіри, Н/м:			
- сухої	500	460	450
- мокрої	180	160	160
Сортність, %	90,6	90,9	90,1
Характеристика стічних вод після дублення:			
- вміст сполук титану (на TiO_2), мг/дм^3	–	1600	–
- вміст сполук хрому (на Cr_2O_3), мг/дм^3	1850	–	4250
- ХСК, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	4800	660	8150
- БСК ₅ (20 °С), $\text{O}_2/\text{дм}^3$	2107	500	4725

Встановлено, що за технологією хромполімерного дублення овечих шкір межа міцності при розриві підвищується на 13,0 %, вихід по товщині – на 4,2 %, паропроникність – у 2,0 рази, вихід по площі на 1,5 %. Крім того, внаслідок підвищення відпрацювання дубильного розчину на 56,5 %, скорочення тривалості процесу дублення в 2,5 рази знижуються екологічне та енергетичне навантаження на навколишнє середовище. Очікуваний економічний ефект від впровадження цієї технології становить 5,14 грн на 1 м^2 готових шкір за рахунок економії сировини та матеріалів 1,5 % та підвищення сортності на 0,5 %.

Для розробленої технології безпикельного титанполімерного дублення, встановлено, що межа міцності при розриві та міцність її лицьового шару підвищуються на 11,1 та 42,7 % відповідно, вихід по

товщині – на 1,4 %, вихід по площі на 2,0 %. Крім того, внаслідок виключення з технологічного циклу сполук хрому та прискорення процесу дублення в 1,4 рази знижується екологічне навантаження на довкілля. Очікуваний економічний ефект в результаті випробувань та впровадження цієї технології становитиме 6,80 грн на 1 м² готових шкір за рахунок економії по сировині 2,0 % та підвищення сортності продукції на 0,8 %.

Результати досліджень підтверджено впровадженням технології хромполімерного дублення у ПрАТ «Чинбар» (м. Київ, Україна). Крім того, результати виконаних досліджень впроваджено у навчальний процес підготовки фахівців за спеціальністю 161 – «Хімічні технології та інженерія» (освітня програма «Технологія та експертиза шкіри та хутра»).

Висновки до розділу 4

На основі розроблених математичних моделей, які описують вплив витрати полімеру на основі акрилової кислоти, хромового дубителя і тривалості полімерної обробки на вміст дубильних сполук хрому у дермі, об'ємний вихід і температуру зварювання напівфабрикату Wet-blue проведено оптимізацію процесу безпикельного хромполімерного дублення. На основі розроблених математичних моделей, які описують вплив витрати полімеру на основі малеїнової кислоти, витрати титанового дубителя і тривалості полімерної обробки на вміст дубильних сполук титану у дермі, об'ємний вихід і температуру зварювання напівфабрикату Wet-white проведено оптимізацію процесу безпикельного титанполімерного дублення.

Виконано екологічну оцінку розроблених технологій мінералполімерного дублення. Порівняно з відомою технологією мінералпикельного дублення встановлено зменшення вмісту сполук хрому в 2,0, сульфатів – в 1,5, хлоридів – в 1,2, БСК₅ – в 2,0, ХСК – в 1,2 рази у відпрацьованих хромвмісних розчинах; вмісту сполук титану в 2,0, сульфатів – в 3,0, хлоридів – в 1,2, БСК₅ – в 1,6, ХСК – в 6,2 рази у відпрацьованих

титанвмісних розчинах. При біотестуванні відпрацьованих дубильних розчинів встановлено зменшення токсичного впливу на водне середовище у разі мінералполімерного, особливо титанполімерного дублення.

Для подальшого удосконалення технології виробництва одягових шкір вивчено вплив рідинного оздоблення на стадії жирування, додублювання-наповнювання. Досліджено фізико-хімічні і технологічні властивості жирувальних препаратів нової серії на основі аніонних модифікованих сумішей високоякісних натуральних жирів та синтетичних сполук, виявлено можливість їх застосування при жируванні шкір мінералполімерного дублення. На підставі проведених досліджень розроблено ресурсоощадну технологію хромполімерного дублення овечих шкір для одягу, яка передбачає полімерну обробку продуктом СР у кількості 1,0 % при температурі 36-38 °С протягом 1,5 год, дублення сполуками хрому при витраті 1,2 % та жирування препаратом LC при витраті 6,0 %. Застосування нової технології порівняно з відомою технологією дозволяє зменшити витрату дубильних сполук хрому на 25 %, поліпшити споживчі та розкрійні властивості готової продукції, а також підвищити відпрацювання дубильного розчину більше, ніж на 50 %, скоротити тривалість дублення в 2,5 рази.

Розроблено ресурсоощадну технологію титанполімерного дублення овечих шкір для одягу, яка передбачає полімерну обробку продуктом Кро у кількості 1,0 % при температурі 36-38 °С протягом 1,5 год, титанове дублення при витраті СТА 3,8 % та жирування препаратом LC у кількості 6,0 %, виконання якої, порівняно з відомою технологією, дозволяє зменшити при наповнюванні кількість органічних дубителів на 50 %, поліпшити споживчі та розкрійні властивості шкіряних матеріалів.

При впровадженні технології безпикельного хромового дублення з використанням полімерного матеріалу на основі акрилової кислоти очікуваний економічний ефект становитиме 5,14 грн на 1 м² готової продукції, а у разі впровадження технології титанполімерного дублення – 6,80 грн на 1 м² готової продукції.

ВИСНОВКИ

1. На основі проведених комплексних досліджень по встановленню закономірностей, що відбуваються у системі «колаген-полімер-дубитель», розроблено ресурсощадну технологію виготовлення шкір для одягу з овечої сировини.

2. Експериментально підтверджено вплив полімерних матеріалів на основі ненасичених карбонових кислот на перебіг процесу безпикельного хромового і титанового дублення, властивості шкіряного напівфабрикату Wet-blue та Wet-white, на що вказують: скорочення тривалості процесу в 1,5-2,0 рази, збільшення коефіцієнту зв'язування дубителів на 3,2-8,9 %, підвищення температури зварювання на 10-15 °С.

3. Встановлено, що полімерні матеріали на основі малеїнової та акрилової кислот завдяки своїй фізико-хімічній природі та наявності різноманітних функціональних груп здатні проникати в дерму і взаємодіяти як з колагеном, так і з дубителями з утворенням міцних й водночас гнучких зв'язків різного типу, на що вказують зміна інтенсивності поглинання на ІЧ-спектрограмах колагену в області частот, які відповідають коливанню азотовмісних та гідроксильних груп білка, характер змін у мікроструктурі дерми та розподіл в ній дубильних сполук.

4. Розроблено технологічні параметри хромполімерного дублення з використанням полімерного матеріалу – похідної акрилової кислоти – на основі математичного моделювання, що передбачає полімерну обробку продуктом СР у кількості 1,0 % при температурі 36-38 °С протягом 1,5 год, дублення сполуками хрому при витраті 1,2 % та жирування препаратом LC при витраті 6,0 %, що дозволяє в цілому зменшити витрату дубильних сполук хрому на 25 %, поліпшити споживчі та розкрійні властивості готової продукції.

5. Розроблено технологічні параметри титанполімерного дублення з використанням полімерного матеріалу – похідної малеїнової кислоти – на

основі математичного моделювання, що передбачає обробку полімером Кро у кількості 1,0 % при температурі 36-38 °С протягом 1,5 год і титанове дублення у новому розчині з попередньою обробкою хлоридом натрію при витраті СТА 3,8 % та жирування препаратом LC у кількості 6,0 %, що дозволяє зменшити на 50 % кількість органічних дубителів при наповнюванні, поліпшити споживчі та розкрийні властивості готової продукції.

6. Проведено екологічну оцінку розроблених технологій мінералполімерного дублення, в результаті чого встановлено покращення якісних та кількісних показників відпрацьованих дубильних розчинів порівняно з відомими технологіями. Внаслідок підвищення ступеня відпрацювання дубильного розчину більше, ніж на 50 %, у технології хромполімерного дублення екологічне навантаження на навколишнє середовище знижується в 2,5 рази, а у технології титанполімерного дублення внаслідок виключення з технологічного циклу сполук хрому та інтенсифікації процесу – в 1,4 рази.

7. Результати досліджень підтверджено:

- впровадженням технології безпикельного хромполімерного дублення у виробництво, що забезпечує економічний ефект 5,14 грн на 1 м² шкір для одягу з овчини за рахунок економії сировини та хімічних матеріалів, підвищення сортності готової продукції та зменшення експлуатаційних витрат;

- виробничими випробуваннями технології безпикельного титанполімерного дублення, що забезпечить економічний ефект 6,80 грн на 1 м² шкір для одягу з овчини за рахунок економії сировини та підвищення сортності готової продукції.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Бойко Г. А., Прокопчук В. В. Інновації – розвиток легкої промисловості. *Науково-практичні розробки молодих учених в хімічній, харчовій та парфумерно-косметичній галузях промисловості* : Матеріали X Всеукр. науково-практичної конференції молодих учених і студентів. – Хмельницький : ХНТУ, 2023. С. 83–84.
2. Павликівська О., Плекан У. Фінансовий консалтинг: тенденції та особливості розвитку в Україні. *Галицький економічний вісник*. 2020. № 5 (66). С. 59–66.
3. Іваненко І. А., Пенчева О. В. Сучасні особливості розвитку світового ринку одягу. *Науковий вісник ПУЕТ*. 2012. № 2 (53). С. 42–47.
4. Ізовіт Т. Л. Імплементация угоди про асоціацію між Україною та ЄС у галузі легкої промисловості. *Вісник КНУТД*. 2015. № 5 (91). С. 124–127.
5. Практичний посібник. Експорт одягу та взуття до ЄС. URL: https://issuu.com/mineconomdev/docs/export_guide_ukr (Дата звернення: 18.07.2023).
6. Emerging global trends in leather and fashion. URL: <http://www.fibre2fashion.com/industry-article/7739/emerging-global-trends-in-leather-and-fashion> (Дата звернення: 16.07.2023).
7. Данилкович А. Г., Грищенко І. М., Тарасенко І. О., Рожок В. Д. Методичний підхід щодо оптимізації ресурсів сировини у виробництві шкіри. *Економіка і управління*. 2012. № 3 (55). С. 119–126.
8. Ізовіт Т. Л., Науменко І. П. Тенденції розвитку українського ринку виробництва шкіри. *Легка промисловість*. 2015. № 4. С. 2–6.
9. Finished Leather Market – Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast URL: <https://www.transparencymarketresearch.com/finished-leather-market.html> (Дата звернення: 17.05.2022).
10. Касьян Л. Е. Стан та перспективи розвитку легкої промисловості України. *Науковий вісник УжНУ*. 2016. № 6. Ч. 1. С.147–150.

11. Журавський В. А., Касьян Е. Є., Данилкович А. Г. Технологія шкіри та хутра. Київ : КНУТД, 1996. 744 с.
12. Андреева О. А., Цеменко Г. В. Товарознавство шкіряно-хутрової сировини. Київ : Кондор, 2012. 355 с.
13. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : монографія / А. А. Горбачов, С. М. Кернер, О. А. Андреева, О. Д. Орлова. Київ : КНУТД, 2007. 190 с.
14. Daniels R. The Scientific and Commercial Significance of Variations in Strength and Stretch in Leather. *World Leather*. 2007. P. 20–25.
15. Mutlu M. M., Ork N., Yegin O., Bas S. Mapping the Variations of Tensile Strength over the Area of Sheepskin Leather. *Annals of The University of Oradea*. 2014. No 15. P. 157–162.
16. Грищенко І. М. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р. Поліфункціональні шкіряні матеріали. Київ : Фенікс, 2013. 268 с.
17. Товарознавство. Т. 1. Непродовольчі товари : підруч. / Н. В. Мережко, О. Р. Мокроусова, Л. А. Коптюх та ін. Київ : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2019. 760 с.
18. World statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1999-2015. *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. Rome, 2016. P. 133.
19. Офіційний сайт Державного комітету статистики України URL:<http://www.ukrstat.gov.ua> (Дата звернення: 17.09.2022).
20. Куровець І. Перспективи вівчарства: ринок вільний, а попит зростає. URL: <https://agravery.com/uk/posts/show/perspektivi-vivcarstva-rinok-vilnij-a-popit-zrostaе>
21. Вдовиченко Ю. В., Кудрик Н. А., Жарук П. Г., Жарук Л. В. Наукові засади розвитку вівчарства південного регіону України. *Вівчарство та козівництво*. 2017. № 2. С 3–23.
22. Ніконова А. В., Майстренко Л. А., Андреева О. А. Особливості технології виробництва овечих шкір. *Наукові розробки молоді на*

сучасному етапі: збірник тез доповідей XIV Всеукраїн. наук. конф. молодих учених та студентів (Київ КНУТД, 23-24 квітня, 201). Т. II. Київ, 2015, С. 211.

23. Tegtmeier D. Leather industry needs an eco-technology revolution. *Leather Age*. 2010. No 7. P. 57–58

24. Rajagopal R. Bio-based chemicals: In need of innovative strategies *Chemical Weekly*. 2012. № 2. С. 195–200.

25. Nikonova A., Andreyeva O. Modern trends of development of the leather industry: *Materials of V Ukrainian-Polish Scientific dialogues* (Khmelnysky-Yaremche, 16-19 October, 2013). KhNU, 2013. P. 93–94.

26. Saravanan P., Raghava Rao J. Cleaner technologies and pollution reduction in leather manufacturing. *The Journal of Indian Leather Technologists' Association*. 2010. No 8. P. 668–671.

27. Андреева О. А., Охмат О. А., Мокроусова О. Р. Інноваційні підходи підвищення екологічності виробництва шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2018. № 5 (265). С. 221–227.

28. Андреева О. А. Визначення необхідності розробки ресурсозберігаючих технологій рідинного оздоблювання шкір. *Легка промисловість*. 2005. № 1. С. 49–50.

29. Chandra Babu N. K., Vimalarani S. H., Karthikeyann R. and etc. A study on chilling as a method of preservation for cow hides in Indian situation. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2008. No 10. P. 783–91.

30. Liu Y., Xie Y. J., Zhang M. H. Growth inhibition under the influence of the salicylic acid and ascorbic. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2005. No 4. P. 157.

31. Gu H. Z. Wang, Y. Li. Potential fungicidal use of essential oils extracted from traditional Chinese medicinal materials. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2011. No 9. P. 192–199.

32. Ніконова А. В., Качан Р. В., Андреева О. А. Оцінка фунгіцидної здатності матеріалів, призначених для виробництва натуральних шкір.

Наукові розробки молоді на сучасному етапі: збірник тез доповідей XV Всеукраїн. наук. конф. молодих учених та студентів (Київ, КНУТД, 28-29 квітня, 2016). Т. II. Київ, 2016. С. 240.

33. Veyselova C., Birbir M., Berber D. Quarternary ammonium compounds bactericide in hide bovinecuring and presoaking processes. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2012. No 10. P. 336–341.

34. Lakshmanan D., Chandra Babu, N.K. Sekaran G. Innovations for tanning industry. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2014. No 3. P. 291–294.

35. Altan A., Fatma C. Studies on the degreasing of skin by using enzyme in liming process. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2008. Vol. 15. P. 507–510.

36. Фірма Cognis. Режим доступа: <http://www.biz.yahoo.com/ic/108/108557>.

37. Choundhary R. B., Jana A. K., Jha M. K. Enzyme technology applications in leather processing. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2004. No 11. P. 659–671.

38. Смачило О. В., Цимбаленко О. П., Мережко Н. В. Вплив розчинників та допоміжних речовин на фізико-хімічні властивості одягових шкір. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2012. № 3. С. 238–241.

39. Crudu A. M. a. Zainescu G. A. A, Maier S. B., Rosu D. C. Contributions to increasing the eco-efficiency of leather industry by waste recovery and use in the development of new eco-friendly products and technologies. *International Multidisciplinary Scientific Geo Conference Surveying Geology and Mining Ecology Management (SGEM. 18 June 2015-24 June 2015)*. Vol. 1. Issue 4. P. 641–648.

40. Lui C., Latona N., Ashby R. Environmental Effects on Chrome Leather. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2016. 101. P. 368–375.

41. Мокроусова О. Р., Андреева О. А., Гаркавенко С. С., Ніконова А. В., Охмат О. А., Паламар В. А. Оцінювання екологічності натуральних шкір як матеріалів біогенного походження. *Легка промисловість*. 2018. № 3. С. 64–73.

42. Buljan J., Sahasranaman A. and Hannak J. Occupational safety and health aspects of leather manufacture : *Prepared by the regional program office (RePO-UNIDO)*. 2021. 183 p.
43. Money C. A., Babu N. K. C. Salinity reduction in tannery effluent. *Leather international*. 2006. No 208. P. 30–32.
44. Плаван В. П., Данилкович А. Г., Павлова М. С. Шляхи підвищення екологічності процесу дублення шкіри. *Енерготехнології та ресурсозбереження*. 2007. № 3. С. 52–56.
45. Андрєєва О. А. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій дублення та оздоблювання шкір з використанням поліфункціональних сполук : автореф. дис. ... докт. техн. наук. Київ, 2005. 45 с.
46. Горбачов А. А. Наукові основи технологічних процесів виробництва шкіри та похідних колагену з позиції термодинаміки : автореф. дис.... докт. техн. наук. Київ, 2002. 44 с.
47. Перець А. В. Розробка технології процесу хромового дублення шкір з використанням кисневмісних вуглеводнів : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2004. 23 с.
48. Verfahren zur Herstellung von Leder und Pelzefellen mit einem Aldehydgerbstoff and Ausgerden mit einem mineralischen Gerbstoff. *Leder*. 1995. No 5. P. 112.
49. Jianzhong Ma, Xiujuan Lv, Dangge Gao, Yun Li, Bin Lv. Nanocomposite-based green tanning process of suede leather to enhance chromium uptake. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 72 (1). P. 120–126.
50. Min Liu, Jianzhong Ma, Bin Lyu, Dangge Gao, Jing Zhang. Enhancement of chromium uptake in tanning process of goat garment leather using nanocomposite. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 133 (1). P. 487–494.
51. Mokrousova O., Danylkovich A., Palamar V. Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite. *Revista de chemie*. Vol. 66. No 3. 2015. P. 353–357.

52. Yao Q., Li C., Huang H., Chen H., Liu B. The relationship between the structure of hyper-branched polymer and its effect on high exhaust chrome in reduced chrome tanning. *Journal of the American Leather Chemists Association*. Vol. 112 (5). 2017. P. 153–161.
53. Спосіб обробки шкір : пат. 108151 Україна : С14С 1/08, С14С 3/06. № u 2015 11871 (22); заявл. 01.12.2015; опубл. 11.07.2016, Бюл. № 13.
54. Заєць Антоніна, Андреева Ольга. Традиційні підходи і новітні розробки в області рідинного оздоблення натуральної шкіри. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2023. № 4 (323). С. 131–138.
55. Pervaia N., Andreyeva O., Maistrenko L., Mokrousova O., Harkavenko S., Nikonova A. A unified technology of crust leather production using polymeric compounds development. *Leather and Footwear Journal*. 2019. 19 (3). P. 193–202.
56. Nikonova A., Andreyeva O. The perspective of using titanium compounds in leather and fur production. *VI Ukrainian-Polish Scientific dialogues: Conference Proceedings. International Scientific Conference (Khmelnysky-Yaremche, 21-23 October 2015, KhNU)*. Khmelnytsky, 2015, P. 143–144.
57. Leather tanning process using aluminum (III) and titanium (IV) complexes : пат. 4731089 USA : С14С 3/04. № 06/788065; заявл. 16.10.1985; опубл. 15.03.1988.
58. Peng B. and etc. Study of factors affecting titanium tanning and an eco-friendly titanium tanning method. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2007. No 10 (102). P. 299–305.
59. Domenico Castiello, Gianluigi Calvanese, Monica Puccini and etc. A technical feasibility study on titanium tanning to obtain upper quality versatile leather. URL : <https://www.polotecnologico.com/file/20-atechnicalfeasibility-studyontitaniumtanningtoobtainupperqualityversatileleather.pdf>
(Дата звернення: 18.07.2023).

60. Joaquin Ferrer, Maria Esther Riquelme, Vicente Segarra, and etc. Titanium-tanned leather. *ICAMS 2012 – 4th International Conference on Advanced Materials and Systems*. P. 1-6. (Дата звернення: 18.04.2022).
61. V. Sivakumar, K. Jeyaraj, R. Chandrasekar, and G. Swaminathan. Tanning Alternatives. URL: <https://www.leathermag.com/features/featuretanning-alternatives/> (Дата звернення: 18.07.2023).
62. Marian Crudu, Viorica Deselnicu, Mehmet Mete, and etc. New tanning agents based on titanium and zirconium. *ICAMS 2010 – 3rd International Conference on Advanced Materials and Systems*. P. 1-6. (Дата звернення: 18.04.2022).
63. Emiliana Anggriyani, Laili Rachmawati, Nais Pinta Adetya. The use of non-chrome mineral tanning materials as a preferable environmentally friendly tanning material. *Revista de Pielărie Încălțăminte*. 2021.Vol. 21. No 3. P. 173–182.
64. Marian Crudu, Viorica Deselnicu, Dana Corina Decelnicu, Luminata Albu. Valorization of titanium metal wastes as tanning agent used in leather industry. *Waste Management*. 2014. Vol. 34. Issue 10. P. 1806–1814.
65. Jiacheng Wu, Guoqiang Ning, Jinwei Zhang, Wuyong Chen. TI(III)-tannin combination tanning technology based on microwave irradiation. *XXXV Congress of IULTCS-2019* (25-28 June 2019, Dresden). URL: <https://slub.qucosa.de/api/qucosa%3A34274/attachment/ATT-0/> (Дата звернення: 18.04.2022).
66. A. Zengin, M. Crudu and etc. Eco-leather: Chromium-free Leather Production Using Titanium, Oligomeric Melamine Formaldehyde Resin, and Resorcinol Tanning Agents and the Properties of the Resulting Leathers. *Ecology*. 2012. Vol. 21. No 82. P. 17–25.
67. Данилкович А. Г., Мокроусова О. Р., Охмат О. А. Технологія і матеріали виробництва шкіри. Київ : Фенікс, 2009. 580 с.
68. Covington A. D. *Tanning Chemistry : The Science of Leather*. London: CPI Group Ltd, 2009. 484 p.

69. Krishna Priya and etc. Next generation greener leather dyeing process through recombinant green fluorescent protein. *Journal of Cleaner Production*. 2016. Vol. 126. P. 698–706.
70. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Improving of leather liquid finishing through usage of polymeric compounds. *ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems: Proceedings of the 6th International Conference* (Bucharest, Romania, October 20th-22nd, 2016). Bucharest, 2016, P. 369–374.
71. Данилкович А. Г. Наукові основи ресурсозберігаючих технологій формування структури шкіри та хутра в дубильно-оздоблювальних процесах : автореф. дис. докт. техн. наук. Київ, 2000. 40 с.
72. Погромська В. А., Джелмач Л. К., Зубрицька Г. М. Основні результати зі створення жируючої композиції для шкіряних заводів *Хім. пром-сть України*. 2002. № 3. С. 21–24.
73. Лисенко Н.В. Омельченко Н.В. Вплив жирувальних матеріалів на гідрофобні властивості шкіряного напівфабрикату. *Формування і оцінювання асортименту, властивостей та якості непродовольчих товарів: матеріали I Міжнародної науково-практичної конференції* (Львів, Львівська комерційна академія, 22 листопада 2013). Львів, 2013. С. 40–41.
74. Данилкович А. Г., Омельченко Н. Н., Лисенко Н.В. Підвищення водостійкості шкіри хромового дублення алкенмалеїновою композицією. *Східноєвропейський журнал передових технологій*. 2014. С. 62–66.
75. Композиція для наповнення-гідрофобізації шкіри : пат. 39992 Україна : С14С 9/00. № 200810933; заявл. 28.01.2008; опубл. 25.03.2009, Бюл. № 11.
76. Композиція для гідрофобізації ворсової шкіри : пат. 38472 Україна; С14С 9/00; № 200810214; заявл. 28.08.08; опубл. 12.01.09, Бюл. № 1.
77. Zengin G., Afşar A. Use of natural fat emulsions in fatliquoring process and investigation of fatty spue formation. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2011. Vol. 106. No 3. P. 83–91.
78. Jayakumar G., Javid M., Raja Aruna A., D. and Raghava Rao J. Studies on the physico-chemical behavior of synthetic tanning agents in non-aqueous

- medium. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2017. Vol. 112 (8). P. 277–282.
79. Ward G. J. A novel polymeric additive and its potential for use in retanning applications. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 1989. Vol. 84. No 1. P. 5.
80. Method for manufacturing leather : пат. 1520911 USA : C14C 9/02, C14C 13/00. № 03425647.9; заявл. 03.10.2003; опубл. 06.04.2005.
81. Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Lederherstellung : пат. 10321628 Німеччина : C14C 9/00. № 10321628.6; заявл. 13.05.2003; опубл. 02.12.2004.
82. Тесля О. П., Мокроусова О. Р., Бехарський В. Й. Оптимізація процесу наповнення шкіри для верху взуття з овчини. *Вісник КНУТД*. 2009. № 5 (49). С. 174–179.
83. Method for manufacturing leather : пат. 102005029627 Німеччина : C14C 9/02, C14C 13/00. № 102005029627.0; заявл. 23.06.2005; опубл. 04.01.2007.
84. Jianzhong M., Lingyun L., Chunhua X. and others. Protein retanning and filling agent from vinyl monomer graft modification of chrome shavings hydrolysate. *JSLTC*. 2004. Vol. 88. No 1. P. 1–5.
85. Taylor M. M., Marmer W. N., Brown E. M. Evaluation of polymers prepared from gelatin and casein or whey as potential fillers. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 2007. Vol. 102. No 4. P. 111–120.
86. CODYECO S.p.A. URL: <http://www.codyeco.com/products.html> (Дата звернення: 18.03.2020).
87. Майстренко Л. А. Розробка технологій виробництва шкіри з використанням полімерних матеріалів на основі малеїнової та акрилової кислот : автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2013. 24 с.
88. Nikonova A. V., Andreyeva O. A., Maistrenko L. A. Modern polymeric compounds application for improving production technologies of leather. *Baltic Polymer Symposium: programmer and proceedings* (Latvia, Sigulda, September 16-18, 2015). Latvia, 2015. P. 70.

89. Ковальчук В. В. Основи наукових досліджень. Київ : Професіонал, 2009. 239 с.
90. Основи методології та організації наукових досліджень : навч. посіб. / під ред. А. Є. Конверського. Київ : Центр учбової літератури, 2010. 352 с.
91. Wallimanis N. *Research Methods: The Basics*. London : Routledge, 2010. 208 p.
92. Birk D. E., Silver F. H. Collagen fibrillogenesis in vitro : comparison of type I, II and III. *Arch. Biochem. Biophys.* 1984. No 235. P. 178–185.
93. Langmaier F., Mladek M., Kolomaznik K. and etc. Collagenous hydrolysates sources of proteins. *Int. J. Cosmet. Sci.* 2001. No 23. P. 193–199.
94. Андреева О. А. Фізика та хімія протеїнів : підручник. Київ : КНУТД, 2003. 224 с.
95. Albu M. G., Deselnicu V., Ioannidis I., Deselnicu D., and Chelaru C. Chemical functionalization and stabilization of type I collagen with organic tanning agents. *Korean J. Chem. Eng.* 2005. No 32 (2). P. 354–361.
96. Андреева О. А. Поліфункціональна природа колагену як основа одержання та застосування сполук багатоцільового призначення для обробки шкір. *Вісник КНУТД*. 2005. № 3. С. 90–97.
97. Основи створення сучасних технологій виробництва шкіри та хутра : кол. моногр. Київ : КНУТД, 2007. 190 с.
98. *Collagen: Structure and Mechanics* / by ed. Peter Fratzl. Springer, 2008. 524 p.
99. Інноваційні технології виробництва шкіряних і хутрових матеріалів та виробів: у 2-х т. : кол. моногр. Київ : КНУТД, 2012. Ч. I. 344 с.
100. Mihai Sebastian. *Industrial Gelatin Manufacture. Theory and Practice*. 2014.
- https://www.academia.edu/8410348/Industrial_Gelatin_Manufacture_Theory_and_Practice

101. J. Alipal, N. A. S. Mohd Pu'ad, T. C. Lee, and etc. A review of gelatin: Properties, sources, process, applications, and commercialisation. *International Conference of Chemical Engineering & Industrial Biotechnology*. 2021. Vol. 42. Part 1. P. 240-250.
102. Тегза М. М., Андреева О. А. Дослідження препаратів колагену. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2011. № 4. С. 128–132.
103. Андреева О. А, Тегза М. М. Визначення амінокислотного складу препаратів колагену, одержаних з відходів шкіряного виробництва. *Вісник КНУТД*. 2011. № 2. С. 121–126.
104. Pocket Book for the Leather Technologist [Electronic resource]. 4th ed. – Ludwigshafen: BASF, 2007. – Mode of access: https://www.academia.edu/42230156/Book_for_Leather_BASF. – Title from the screen.
105. ТУ У 00302391-03-98. Шкіряний напівфабрикат. Wet-blue. Київ, 1998. 14 с.
106. Leather International. In the white house – Wet-white in the automotive sector. URL: <http://www.leathermag.com/features/featurein-the-white-house-wet-white-in-the-automotive-sector-4899708>. (Дата звернення: 12.01.2020).
107. ТУ У 00302391-03-98. Шкіряний напівфабрикат. Краст. Київ, 1998. 9 с.
108. ДСТУ 3115-95. Шкіра для швейних виробів. Загальні технічні умови. Київ, 1995. 13 с.
109. Данилкович А. Г. Практикум з хімії та технології шкіри та хутра. Київ : Фенікс, 2006. 340 с.
110. ISO 2418:2017. Шкіра. Хімічні, фізичні і механічні випробування та випробування стійкості. Відбирання проб. Міждержавний стандарт, (IULTCS/IUP 2), 2017. 9 с.
111. What are quebracho trees?
<https://www.worldatlas.com/articles/what-are-quebracho-trees.html>
112. Quebracho Extract.
https://cargohandbook.com/Quebracho_Extract

113. Лабораторний практикум з фізики : навч. посібник / Зачек І. Р., Юр'єв С. О., Лопатинський І. Є. і ін. Львів : Львівська політехніка, 2022. 176 с.
114. Практикум з аналітичної хімії. Інструментальні методи аналізу / Студеняк Я. І., Воронич О. Г., Сухарева О. Ю. та ін. Ужгород : Ужгородський національний університет, 2014. 129 с.
115. Ластухін Ю. О., Дончак В. А., Когут А. М. Органічна хімія. Львів : Центр Європи. Львівська політехніка, 2021. 488 с.
116. Felipe Eduardo Reis, Vivian Maringolo, Diogo Librandi Rocha. Fast and simple spectrophotometric procedure for determination of TiO_2 in paint samples. *Br. J. Anal. Chem.* 2019. No 6 (22). P. 52–59.
117. Кадикало Е. М. Хімія ліпідів : методичні рекомендації до лабораторного практикуму. Луцьк : П «Зоря–плюс» ВОО ВОІ СОІУ, 2023. 40 с.
118. MATERIAL SAFETY DATA SHEET. URL: <http://northerntechnical solutions.com/msds/clariant/en/Sanodal%20Deep%20Black%20MLW%20MSD S.pdf> (Дата звернення: 12.01.2020).
119. Беліков К. М., Юрченко О. І. Рентгенофлуоресцентний аналіз : навчальний посібник. Харків : ХНУ ім. В. Н. Каразіна, 2012. 52 с.
120. Прикладна ІЧ-спектроскопія : навчальний посібник / В. П. Черних та ін.; за ред. В. П. Черних. Харків : НФаУ, 2014. 151 с.
121. Hamilton D. K., Wilson T. Scanning optical microscopy by objective lens. Scanning, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, 1986. No 19. P. 52–54.
122. Скануюча електронна мікроскопія і рентгеноспектральний мікроаналіз. URL http://old.geology.lnu.edu.ua/phis_geo/Datsyuk/SEM.html. (Дата звернення 21.07.2017).
123. Rawle Alan. Basic principles of particle size analysis: Thecnical paper. *Malvern instruments Limited*. 8 p.
https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/7743737/mod_resource/content/1/Basic_principles_of_particle_size_analysis

124. ДСТУ 4173.2003 (ISO 6341:1996, MOD). Визначення гострої летальної токсичності на *Daphnia Magna Straus* та *Ceriodaphnia Affinis Lilljeborg* (Cladocera, Crustacea). Київ, 2004. 10 с.
125. Никифоров В. В., Дігтяр С. В., Мазницька О. В., Козловська Т. Ф. Біоіндикація та біотестування : навчальний посібник. Кременчук : Видавництво ПП Щербатих О. В., 2016. 76 с.
126. ДСТУ ISO 5815-2:2009. Якість води. Визначення біохімічного споживання кисню після n діб (БСК(індекс) n). Київ, 2010. 19 с.
127. Нечаєв В. П. Теорія планування експерименту : навч. посібник / В. П. Нечаєв, Т. М. Берідзе, В. В. Кононенко. Київ : Кондор, 2005. 232 с.
128. Пилипчук М. І. Основи наукових досліджень : підручник / М. І. Пилипчук, А. С. Григор'єв, В. В. Шостак. Київ : Знання, 2007. 270 с.
129. Радченко С. Г. Математичне моделювання та оптимізація технологічних систем. Київ : Політехніка, 2002. 88 с.
130. Вступ до планування оптимального експерименту : навчальний посібник / уклад.: Г. О. Статюха, Д. М. Складанний, О. С. Бондаренко. Київ : ІВЦ «Політехніка», 2011. 117 с.
131. Maxfield В. Essential MathCAD for Engineering Science and Math. USA, 2009. 528 p.
132. Orgel J. P. Microfibrillar structure of type I collagen in situ / Joseph P. R. O. Orgel, Thomas C. Irving, Andrew Miller, Tim J. Wess. *PNAS*. 2006. Vol. 103. No 24. P. 9001– 9005.
133. Кострицький В. В., Артеменко Л. Ф., Скиба М. Є., Скиба Г. В. Загальні уявлення про будову шкіри – основа розробки її структурно-механічної моделі. *Вісник КНУТД*. 2008. № 5 (43). С. 13–21.
134. Yi Chen, Haojun Fan and Bi Shi. Nanotechnologies for Leather Manufacturing: A Review. *JALCA*. 2011. Vol. 106 (8). P. 261–273.
135. Ніконова А. В., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Модельне дослідження системи «колаген-полімер-титановий дубитель». *Вісник КНУТД*. 2016. № 4 (100). С. 114–121.

136. Ніконова А. В., Андреева О. А. Дослідження дубильної здатності сполук титану в присутності полімерних матеріалів. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: Збірник матеріалів XVI Всеукр. наукова конференція молодих учених та студентів (Київ, КНУТД, 27-28 квітня, 2017)*. Т. II. Київ, 2017. С. 422–423.
137. Аналіз суміші іонів рідкісних елементів
<https://anchem.knu.ua/books/analysis/13.htm>
138. Ніконова А. В., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Дослідження взаємодії колагену з полімерними та дубильними сполуками титану. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016. № 4 (239). С. 95–99.
139. Майстренко Л. А., Андреева О. А. ІЧ-спектроскопічні дослідження желатину, обробленого полімерними сполуками нового покоління. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2011. № 4 (43). С. 143–147.
140. Ніконова А. В., Стельмах Ю. І., Андреева О. А. Дослідження зміни структури колагену внаслідок технологічних обробок. *Наукові розробки молоді на сучасному етапі: Збірник матеріалів XII Всеукр. наукової конференції молодих учених та студентів (Київ, КНУТД, 25-26 квітня, 2013)*. Т. II. Київ, 2013. С. 234–235.
141. Ніконова А. В., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Дослідження процесу дублення сполуками титану в присутності полімерних матеріалів. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2015. № 4 (227). С. 93–97.
142. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Investigation of the properties of polymer-titanium tanned leather. *ICAMS 2016 Advanced Materials and Systems: Proceedings of the 6th International Conference (Bucharest, Romania, October 20th-22nd, 2016)*. Bucharest, 2016. P. 135–140.
143. Ніконова А. В., Андреева О. А., Майстренко Л. А. Удосконалення титанового дублення. *Інноваційні матеріали та технології шкіряно-хутрового виробництва: Збірник тез Міжнародного науково-практичного семінару (Київ, КНУТД, 19 листопада 2015)*. Київ, 2015. С. 17–18.

144. Nikonova A., Andreyeva O., Maistrenko L. Application of advanced polymeric compounds for development of leather production. *IOP Conf. Series: Materials and engineering*. 2016. 111 (1). P. 1-6. Режим доступу: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757899X/111/1/012024?fromSearchPage=true>
145. Ніконова А. В., Андрєєва О. А., Майстрєнко Л. А. Визначення оптимальних умов процесу титанового дублення в присутності полімерної сполуки на основі малеїнової кислоти. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2016. №1 (233). С. 196–201.
146. Крайнюков О. М., Тімченко В. Д. Вплив хімічних речовин токсичної дії на представників біотичної складової водних екосистем. *Проблеми охорони навколишнього природного середовища та екологічної безпеки*. 2016. № 38. С. 111–120.
147. Шкромада О. І. Токсичний вплив оксидів металів на організм тварин. *Вісник Полтавської держ. аграрної академії*. 2012. № 1. С. 119–121.
148. Deselnicu V. et al. New tanning agents based on titanium and zirconium *Bulletin of scientific information*. 2010. No 20. P. 6–12.
149. Саблій Л. А. Очищення стічних вод шкіряних заводів. *Технології та дизайн*. 2013. № 4 (9).
150. Ніконова А., Андрєєва О., Майстрєнко Л. Екологічні аспекти шкіряного виробництва. *Львівські хімічні читання 2015 : Збірник наукових праць XV наукової конференції (Львів, 24-27 травня, 2015)*. Львів, 2015. С. 335.
151. Ніконова А. В., Андрєєва О. А., Майстрєнко Л. А. Застосування методу біотестування для визначення токсичності відпрацьованих розчинів шкіряного виробництва. *Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти: Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (Київ, Нац. техн. ун-т України «КПІ» 26-28 жовтня, 2016)*. Київ, 2016, С. 141–143.

152. Ніконова А. В., Андрєєва О. А., Саблій Л. А. Порівняльна екологічна оцінка технологій хромового і титанового дублення. *Вісник ХНУ. Технічні науки*. 2017. № 2 (247). С. 67–71.
153. Andreyeva O., Nikonova A., Maistrenko L. Investigation on polymer-mineral tanned leather. *Properties Solid State Phenomena*. 2017. Vol. 267. P. 98-102. doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.267.9
154. Modern technology of oils, fats&its derivatives. NIIR Board. Asia Pacific Business Press Inc., 2013. 576 p.
155. Ніконова А. В., Андрєєва О. А., Майстренко Л. А. Дослідження споживчих властивостей одягових овечих шкір, виготовлених з використанням сучасних хімічних матеріалів. Матеріалознавство та товарознавство: теорія, практика, освіта: *Матеріали II Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф.* (Полтава, 25–26 березня, 2015). Полтава, 2015, С. 208–209.

ДОДАТОК А

Приклад розрахунку математичної моделі процесу хромполімерного дублення

Матрицю планування для симетричного некомпозиційного квазі-Д-оптимального плану Песочинського склали з урахуванням взаємодії факторів. Рівні та інтервал варіювання факторів наведені у розділі 4. У якості вихідних змінних обрано: вміст оксиду хрому, температуру зварювання та об'ємний вихід напівфабрикату Wet-blue.

Таблиця А.1

План-матриця та результати експерименту

№	Значення факторів					Комбінації добутку факторів					Значення вихідної змінної (параметра оптимізації)			Дисперсія
	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	X_1^2	X_2^2	X_3^2	Y_{1u}	Y_{2u}	Y_u	S^2_u
1	0	1	1	0	0	1	0	0	1	1	6,69	6,43	6,56	0,035
2	0	-1	1	0	0	-1	0	0	1	1	6,71	6,31	6,51	0,079
3	0	1	-1	0	0	-1	0	0	1	1	7,63	7,18	7,40	0,102
4	0	-1	-1	0	0	1	0	0	1	1	6,65	6,12	6,39	0,136
5	1	0	1	0	1	0	0	1	0	1	5,36	5,04	5,20	0,050
6	-1	0	1	0	-1	0	0	1	0	1	5,18	5,08	5,13	0,005
7	1	0	-1	0	-1	0	0	1	0	1	6,36	6,36	6,36	0,000
8	-1	0	-1	0	1	0	0	1	0	1	5,23	5,03	5,13	0,021
9	1	1	0	1	0	0	0	1	1	0	7,55	7,10	7,32	0,099
10	-1	1	0	-1	0	0	0	1	1	0	6,44	6,06	6,25	0,073
11	1	-1	0	-1	0	0	0	1	1	0	7,02	6,47	6,75	0,151
12	-1	-1	0	1	0	0	0	1	1	0	6,55	6,16	6,35	0,075
13	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6,28	6,16	6,22	0,008

На підставі отриманих даних розраховували коефіцієнти рівняння регресії bi .

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2$$

Підставивши значення коефіцієнтів у вираз, одержано рівняння регресії:

а) масова частка оксиду хрому:

$$Y = 6,22 + 0,35x_1 + 0,19x_2 - 0,23x_3 + 0,17x_1x_2 - 0,29x_1x_3 - 0,24x_2x_3 - 0,41x_1^2 + 0,85x_2^2 - 0,36x_3^2$$

Значущість коефіцієнтів регресії перевірено за допомогою критерію Стюдента. Всі коефіцієнти визначаються з однаковою похибкою. Якщо витримується вимога $|b_i| \geq t_{\text{табл}}$, то коефіцієнт регресії значущий. У нашому випадку рівень значущості $\alpha = 0,05$ та ступінь свободи $f_1 = 13(2-1) = 13$ табличний критерій Стюдента становить $t_{\text{табл}} = 2,16$, тоді:

$$t_{b_0} = 125,2 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_1} = 6,95 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_2} = 4,13 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_3} = 4,71 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_{12}} = 3,41 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_{13}} = 5,82 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_{23}} = 4,88 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_1^2} = 8,17 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_1^2} = 17,19 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b_3^2} = 7,22 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий}.$$

Остаточне рівняння регресії матиме вигляд:

$$\hat{Y}_1 = 6,22 + 0,35x_1 + 0,19x_2 - 0,23x_3 + 0,17x_1x_2 - 0,29x_1x_3 - 0,24x_2x_3 - 0,41x_1^2 + 0,85x_2^2 - 0,36x_3^2$$

Отримане рівняння перевіряють на адекватність, тобто чи достатньо воно описує поверхню відгуку та шукану залежність. Рівняння регресії лише тоді вважається адекватним, якщо $F_{\text{розр}} \leq F_{\text{табл}}$.

Критерій Фішера $F = 0,53 < F_{\text{табл}} = 2,59$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи у знаменнику $f_1 = 10$; число ступенів свободи у чисельнику $f_2 = 13$), рівняння адекватне.

Відтворюваність результатів експерименту визначається за критерієм Кохрена G . Розрахункове значення цього показника уявляє собою відношення найбільшої з оцінок дисперсії до суми всіх оцінок дисперсії.

Критерій Кохрена $G = 0,18 < G_{\text{табл}} = 0,541$ (рівень значущості $\alpha = 0,05$; число ступенів свободи $f_1 = m - 1 = 1$; число ступенів свободи $f_2 = N = 13$), дисперсія відтворювана.

Таблиця А.2

Перевірка адекватності регресійної моделі

№	\hat{Y}_u	$ \hat{Y}_u - Y_u $	$(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$\Sigma(\hat{Y}_u - Y_u)^2$	$S^2_{\text{ад}}$	Критерій Фішера	
						F	$F_{\text{табл}}$
1	6,43	0,13	0,017	0,0510	0,03	0,53	2,89
2	6,53	0,02	0,000				
3	7,37	0,03	0,001				
4	6,51	0,12	0,016				
5	5,28	0,08	0,006				
6	5,16	0,03	0,001				
7	6,32	0,04	0,002				
8	5,04	0,09	0,008				
9	7,37	0,05	0,002				
10	6,33	0,08	0,006				
11	6,65	0,10	0,009				
12	6,29	0,06	0,004				
13	6,22	0,00	0,000				

Похибка досліду $S^2_0 = S^2_y = 0,06$.

Аналогічні розрахунки виконані для показника температури зварювання та об'ємного виходу.

б) температура зварювання:

$$Y = 108,5 - 0,75x_1 + 1,56x_2 + 1,75x_1x_2 - 1,75x_1x_3 + 0,81x_1^2 + 0,94x_2^2$$

Критерій Фішера $F = 1,55 < F_{\text{табл}} = 2,98$ ($\alpha = 0,05$; $f_1 = 6$; $f_2 = 13$), рівняння адекватне; критерій Кохрена $G = 0,32 < G_T = 0,541$ ($\alpha = 0,05$; $f_1 = 1$; $f_2 = 13$), дисперсія відтворювана; похибка досліду $S^2_0 = S^2_y = 3,00$; значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента):

$$t_{b0} = 319,42 > t_{\text{табл}}(2,16), \text{ значущий};$$

$$t_{b1} = 2,21 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b2} = 5,10 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b3} = 0,18 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b12} = 5,15 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b13} = 5,15 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b23} = 1,10 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b1}^2 = 2,39 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b2}^2 = 2,76 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b3}^2 = 0,18 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий}.$$

в) об'ємний вихід:

$$Y = 225 + 9,81x_2 + 7,75x_1x_2 + 19,02x_1^2 + 9,2x_3^2$$

Критерій Фішера $F = 1,46 < F_T = 2,83$ ($\alpha = 0,05$; $f_1 = 8$; $f_2 = 13$), рівняння адекватне; критерій Кохрена $G = 0,34 < G_T = 0,541$ ($\alpha = 0,05$; $f_1 = 1$; $f_2 = 13$), дисперсія відтворювана.

Значущість коефіцієнтів регресії (критерій Стьюдента):

$$t_{b0} = 66,40 > t_{\text{табл}}(2,16), \text{ значущий};$$

$$t_{b1} = 0,91 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b2} = 3,21 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b3} = 0,58 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b12} = 2,29 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b13} = 1,66 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b23} = 0,55 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b1}^2 = 5,61 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий};$$

$$t_{b2}^2 = 0,07 < t_{\text{табл}}, \text{ незначущий};$$

$$t_{b3}^2 = 2,72 > t_{\text{табл}}, \text{ значущий}.$$

Похибка досліду $S^2_0 = S^2_y = 29,50$.

ДОДАТОК Б

Розрахунок багатокритеріальної узагальненої цільової функції

Таблиця Б.1

Приклад розрахунку узагальненої цільової функції $Y_{заг, r}$ методом багатокритеріальної компромісної оптимізації для шкіряного напівфабрикату Wet-blue

Гру-па	Показники напівфабрикату Wet-blue *								
	СР, %	ХД, %	τ , год	ΔT , %	VR, см ³ /100 г	Cr, %	τ , год	С _{від} , %	T _{зв} , °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	2,0	1,6	2	80,0	238,9	6,6	3,0	65,0	111,0
2	2,0	1,2	2	50,1	207,2	6,5	3,0	70,0	106,5
3	2,0	1,6	1	88,7	257,9	7,4	4,0	70,0	113,0
4	2,0	1,2	1	76,7	233,7	6,4	4,0	66,6	107,0
5	3,0	1,4	2	108,8	258,6	5,2	3,0	62,9	108,5
6	1,0	1,4	2	77,4	278,5	5,1	3,0	64,3	111,0
7	3,0	1,4	1	61,2	239,2	6,4	4,0	78,6	111,0
8	1,0	1,4	1	66,0	236,6	5,1	4,0	88,6	106,5
9	3,0	1,6	1,5	128,3	255,8	7,3	3,0	70,0	110,5
10	1,0	1,6	1,5	115,1	244,0	6,3	2,0	71,9	111,0
11	3,0	1,2	1,5	106,3	229,0	6,7	4,0	79,2	106,0
12	1,0	1,2	1,5	98,3	248,2	6,4	4,0	69,2	113,5
13	2,0	1,4	1,5	91,1	225,0	6,2	4,0	77,1	108,5
14к	–	1,6	–	93,0	237,0	3,1	10,0	54,4	97,5

* Примітка:

- ΔT , % - вихід по товщині відносно пікельованої голини;
- VR - об'ємний вихід, см³/100 г білка;
- Cr, % - вміст оксиду хрому у напівфабрикаті на абс. суху речовину;
- τ , год - тривалість дублення;
- С_{від}, % - ступінь відпрацювання хромового дубителя;
- T_{зв}, °C - температура зварювання дубленого напівфабрикату;
- $Y_{заг, r}$ - узагальнена цільова функція.

Продовження табл. Б.1

	<i>max-Yj</i>					
	$\Delta T, \%$	VR	Cr, %	τ , ГОД	C _{від} , %	T _{зв} , °C
<i>l</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	<i>12</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>15</i>
1	48,300	39,600	0,840	-1,000	23,600	2,500
2	78,196	71,300	0,890	-1,000	18,600	7,000
3	39,588	20,600	0,000	-2,000	18,600	0,500
4	51,569	44,800	1,020	-2,000	22,000	6,500
5	19,458	19,900	2,200	-1,000	25,700	5,000
6	50,925	0,000	2,270	-1,000	24,300	2,500
7	67,124	39,300	1,040	-2,000	10,000	2,500
8	62,300	41,900	2,270	-2,000	0,000	7,000
9	30,000	22,700	0,080	-1,000	18,600	3,000
10	13,214	34,500	1,150	0,000	16,700	2,500
11	21,984	49,500	0,660	-2,000	9,400	7,500
12	30,016	30,300	1,050	-2,000	19,400	0,000
13	37,163	53,500	1,180	-2,000	11,500	5,000
14	35,300	41,500	4,330	-8,000	34,200	16,000

Продовження табл. Б.1

	<i>(max-Yj)/(max-min)</i>					
	$\Delta T, \%$	VR	Cr, %	τ , ГОД	C _{від} , %	T _{зв} , °C
<i>l</i>	<i>16</i>	<i>17</i>	<i>18</i>	<i>19</i>	<i>20</i>	<i>21</i>
1	0,618	0,555	0,194	-0,125	0,690	0,156
2	1,000	1,000	0,206	-0,125	0,544	0,438
3	0,506	0,289	0,000	-0,250	0,544	0,031
4	0,659	0,628	0,236	-0,250	0,643	0,406
5	0,249	0,279	0,508	-0,125	0,751	0,313
6	0,651	0,000	0,524	-0,125	0,711	0,156
7	0,858	0,551	0,240	-0,250	0,292	0,156
8	0,797	0,588	0,524	-0,250	0,000	0,438
9	0,000	0,318	0,018	-0,125	0,544	0,188
10	0,169	0,484	0,266	0,000	0,488	0,156
11	0,281	0,694	0,152	-0,250	0,275	0,469
12	0,384	0,425	0,242	-0,250	0,567	0,000
13	0,475	0,750	0,273	-0,250	0,336	0,313
14	0,451	0,582	1,000	-1,000	1,000	1,000

Продовження табл. Б.1

	$D_{jr} = 1 - (\max - Y_j) / (\max - \min)$					
	$\Delta T, \%$	VR	Cr, %	τ , год	$C_{\text{від}}, \%$	$T_{\text{зв}}, ^\circ\text{C}$
<i>l</i>	22	23	24	25	26	27
1	0,382	0,445	0,806	0,875	0,310	0,844
2	0,000	0,000	0,794	0,875	0,456	0,563
3	0,494	0,711	1,000	0,750	0,456	0,969
4	0,341	0,372	0,764	0,750	0,357	0,594
5	0,751	0,721	0,492	0,875	0,249	0,688
6	0,349	1,000	0,476	0,875	0,289	0,844
7	0,142	0,449	0,760	0,750	0,708	0,844
8	0,203	0,412	0,476	0,750	1,000	0,563
9	1,000	0,682	0,982	0,875	0,456	0,813
10	0,831	0,516	0,734	1,000	0,512	0,844
11	0,719	0,306	0,848	0,750	0,725	0,531
12	0,616	0,575	0,758	0,750	0,433	1,000
13	0,525	0,250	0,727	0,750	0,664	0,688
14	0,549	0,418	0,000	0,000	0,000	0,000

Продовження табл. Б.1

	$1 - D_{jr}$						$A = \sqrt{\sum_{j=1}^m (1 - D_{jr})^2}$	Узаг, r
	$\Delta T, \%$	VR	Cr, %	τ , год	$C_{\text{від}}, \%$	$T_{\text{зв}}, ^\circ\text{C}$		
<i>l</i>	28	29	30	31	32	33	34	35
1	0,618	0,555	0,194	0,125	0,690	0,156	0,32	0,031
2	1,000	1,000	0,206	0,125	0,544	0,438	0,56	0,045
3	0,506	0,289	0,000	0,250	0,544	0,031	0,24	0,023
4	0,659	0,628	0,236	0,250	0,643	0,406	0,23	0,035
5	0,249	0,279	0,508	0,125	0,751	0,313	0,32	0,029
6	0,651	0,000	0,524	0,125	0,711	0,156	0,31	0,031
7	0,858	0,551	0,240	0,250	0,292	0,156	0,32	0,032
8	0,797	0,588	0,524	0,250	0,000	0,438	0,35	0,034
9	0,000	0,318	0,018	0,125	0,544	0,188	0,14	0,019
10	0,169	0,484	0,266	0,000	0,488	0,156	0,23	0,022
11	0,281	0,694	0,152	0,250	0,275	0,469	0,29	0,027
12	0,384	0,425	0,242	0,250	0,567	0,000	0,27	0,025
13	0,475	0,750	0,273	0,250	0,336	0,313	0,27	0,030
14	0,451	0,582	1,000	1,000	1,000	1,000	0,67	0,060

ДОДАТОК В

Протокол програми PTC MathCAD prime 4.0 Приклад вирішення компромісної умовної задачі оптимізації процесу хромполімерного дублення

Рівняння регресії математичної моделі хромполімерного дублення:

а) об'ємний вихід:

$$y_1(x_1, x_2, x_3) \equiv 6.22 + 0.35 \cdot x_1 + 0.19 \cdot x_2 - 0.23 \cdot x_3 + 0.17 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.29 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0.24 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.41 \cdot x_1^2 + 0.85 \cdot x_2^2 - 0.36 \cdot x_3^2$$

б) температура зварювання:

$$y_2(x_1, x_2, x_3) \equiv 108.5 - 0.75 \cdot x_1 + 1.56 \cdot x_2 + 1.75 \cdot x_1 \cdot x_2 - 1.75 \cdot x_1 \cdot x_3 + 0.81 \cdot x_1^2 + 0.94 \cdot x_2^2$$

в) масова частка оксиду хрому:

$$y_3(x_1, x_2, x_3) \equiv 225 + 9.81 \cdot x_2 + 7.75 \cdot x_1 \cdot x_2 + 19.02 \cdot x_1^2 + 9.2 \cdot x_3^2$$

Начальні приближення

$x_1 := 2.0$ $x_2 := 1.4$ $x_3 := 1.5$
 $u_1 := 1$ $u_2 := 1$ $u_3 := 1$ $u_4 := 1$ $u_5 := 1$
 $u_6 := 5$ $u_7 := 5$ $u_8 := 5$ $u_9 := 5$ $u_{10} := 0.1$

Given

$$(0.75 - 1.75 \cdot x_2 + 1.75 \cdot x_3 - 0.81 \cdot 2 \cdot x_1) - u_1 \cdot (0.35 + 0.17 \cdot x_2 - 0.29 \cdot x_3 - 0.41 \cdot 2 \cdot x_1) - u_2 \cdot (-0.35 - 0.17 \cdot x_2 + 0.29 \cdot x_3 + 0.41 \cdot 2 \cdot x_1) - u_3 \cdot (7.75 \cdot x_2 + 19.02 \cdot 2 \cdot x_1) - u_4 \cdot (-7.75 \cdot x_2 - 19.02 \cdot 2 \cdot x_1) - u_5 \cdot (1) - u_6 \cdot (-1) = 0$$

$$(-1.56 - 1.75 \cdot x_1 - 0.94 \cdot 2 \cdot x_2) - u_1 \cdot (0.19 + 0.17 \cdot x_1 - 0.24 \cdot x_3 + 0.85 \cdot 2 \cdot x_2) - u_2 \cdot (-0.19 - 0.17 \cdot x_1 + 0.24 \cdot x_3 - 0.85 \cdot 2 \cdot x_2) - u_3 \cdot (9.81 + 7.75 \cdot x_1) - u_4 \cdot (-9.81 - 7.75 \cdot x_1) - u_7 \cdot (1) - u_8 \cdot (-1) = 0$$

$$(1.75 \cdot x_1) - u_1 \cdot (-0.23 - 0.29 \cdot x_1 - 0.24 \cdot x_2 - 0.36 \cdot 2 \cdot x_3) - u_2 \cdot (0.23 + 0.29 \cdot x_1 + 0.24 \cdot x_2 + 0.36 \cdot 2 \cdot x_3) - u_3 \cdot (9.2 \cdot 2 \cdot x_3) - u_4 \cdot (-9.2 \cdot 2 \cdot x_3) - u_9 \cdot (1) - u_{10} \cdot (-1) = 0$$

Ограничения

$$6.22 + 0.35 \cdot x_1 + 0.19 \cdot x_2 - 0.23 \cdot x_3 + 0.17 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.29 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0.24 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.41 \cdot x_1^2 + 0.85 \cdot x_2^2 - 0.36 \cdot x_3^2 \geq 3.8$$

$$6.22 + 0.35 \cdot x_1 + 0.19 \cdot x_2 - 0.23 \cdot x_3 + 0.17 \cdot x_1 \cdot x_2 - 0.29 \cdot x_1 \cdot x_3 - 0.24 \cdot x_2 \cdot x_3 - 0.41 \cdot x_1^2 + 0.85 \cdot x_2^2 - 0.36 \cdot x_3^2 \leq 6.5$$

$$225 + 9.81 \cdot x_2 + 7.75 \cdot x_1 \cdot x_2 + 19.02 \cdot x_1^2 + 9.2 \cdot x_3^2 \geq 225$$

$$225 + 9.81 \cdot x_2 + 7.75 \cdot x_1 \cdot x_2 + 19.02 \cdot x_1^2 + 9.2 \cdot x_3^2 \leq 280$$

$$x_1 \geq 1$$

$$x_1 \leq 3$$

$$x_2 \geq 1.2$$

$$x_2 \leq 1.2$$

$$x_3 \geq 1$$

$$x_3 \leq 2$$

Ограничения

$$\begin{aligned}
 u1 \cdot (6.22 + 0.35 \cdot x1 + 0.19 \cdot x2 - 0.23 \cdot x3 + 0.17 \cdot x1 \cdot x2 - 0.29 \cdot x1 \cdot x3 - 0.24 \cdot x2 \cdot x3 - 0.41 \cdot x1^2 + 0.85 \cdot x2^2 - 0.36 \cdot x3^2 - 3.8) &= 0 \\
 u2 \cdot (-6.22 - 0.35 \cdot x1 - 0.19 \cdot x2 + 0.23 \cdot x3 - 0.17 \cdot x1 \cdot x2 + 0.29 \cdot x1 \cdot x3 + 0.24 \cdot x2 \cdot x3 + 0.41 \cdot x1^2 - 0.85 \cdot x2^2 + 0.36 \cdot x3^2 + 6.5) &= 0 \\
 u3 \cdot (225 + 9.81 \cdot x2 + 7.75 \cdot x1 \cdot x2 + 19.02 \cdot x1^2 + 9.2 \cdot x3^2 - 225) &= 0 \\
 u4 \cdot (-225 - 9.81 \cdot x2 - 7.75 \cdot x1 \cdot x2 - 19.02 \cdot x1^2 - 9.2 \cdot x3^2 + 280) &= 0 \\
 u5 \cdot (x1 - 1) &= 0 \\
 u6 \cdot (3 - x1) &= 0 \\
 u7 \cdot (x2 - 1.2) &= 0 \\
 u8 \cdot (1.2 - x2) &= 0 \\
 u9 \cdot (x3 - 1) &= 0 \\
 u10 \cdot (2 - x3) &= 0 \\
 \\
 u1 \geq 0 & \quad u2 \geq 0 & \quad u3 \geq 0 & \quad u4 \geq 0 & \quad u5 \geq 0 \\
 u6 \geq 0 & \quad u7 \geq 0 & \quad u8 \geq 0 & \quad u9 \geq 0 & \quad u10 \geq 0
 \end{aligned}$$

Решатель

$$\begin{bmatrix} x1 \\ x2 \\ x3 \\ u1 \\ u2 \\ u3 \\ u4 \\ u5 \\ u6 \\ u7 \\ u8 \\ u9 \\ u10 \end{bmatrix} := \text{Find}(x1, x2, x3, u1, u2, u3, u4, u5, u6, u7, u8, u9, u10)$$

$$\begin{bmatrix} x1 \\ x2 \\ x3 \\ u1 \\ u2 \\ u3 \\ u4 \\ u5 \\ u6 \\ u7 \\ u8 \\ u9 \\ u10 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.01 \\ 1.2 \\ 1.49 \\ -3.479 \cdot 10^{-32} \\ 1.779 \\ 2.054 \cdot 10^{-32} \\ 0.048 \\ 9.587 \cdot 10^{-31} \\ 8.703 \cdot 10^{-32} \\ 2.396 \\ 3.408 \\ 1.657 \cdot 10^{-30} \\ -8.199 \cdot 10^{-31} \end{bmatrix}$$

$$\begin{aligned}
 y2(1.01, 1.2, 1.49) &= 111.112 \\
 y3(1.01, 1.2, 1.49) &= 249.652 \\
 y1(1.01, 1.2, 1.49) &= 5.726
 \end{aligned}$$

Наукове видання

Ніконова Анна Віталіївна
Андрєєва Ольга Адіславівна

**Ресурсоощадна технологія
виробництва одягових шкір**

Монографія

Редактор О. А. Андрєєва
Відповідальний за поліграфічне виконання Л. Л. Овечкіна

Підп. до друку 22.11.2023 р. Формат 60x84 1/16.
Ум. друк. арк. 9,99. Облік. вид. арк. 7,81. Наклад 300 пр. Зам. 1967.

Видавець і виготовлювач Київський національний університет технологій та дизайну.
вул. Мала Шияновська, 2, м. Київ-11, 01011.

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи до державного реєстру видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції ДК № 993 від 24.07.2002.